

# **PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES ET OSTÉOGÉNIQUES D'UN BIOCEMENT HYDRAULIQUE A BASE DE PHOSPHATES DE CALCIUM**

**THÈSE N° 1171 (1993)**

**PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DES MATÉRIAUX**

**ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE**

**POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES TECHNIQUES**

**PAR**

**MARC BOHNER**

**Ingénieur en science des matériaux diplômé EPFL  
originaire de Nyon (VD)**

**acceptée sur proposition du jury:**

**Dr J. Lemaître, rapporteur  
Prof. G. Bonel, corapporteur  
Prof. T. Ring, corapporteur  
Prof. E. Wintermantel, corapporteur**

**Lausanne, EPFL  
1993**



*A mes parents qui m'ont appris à aimer  
suivre un chemin difficile, mais ô combien  
enrichissant, celui de la connaissance.*





## Résumé

Les biociments préparés à partir de mélanges  $\beta$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\beta$ -TCP - MCPM -  $\text{H}_2\text{O}$  ont été étudiés de manière à pouvoir mieux contrôler leur temps de prise et leur résistance en traction ( $\beta$ -TCP =  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; MCPM =  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Les facteurs tels que la pureté de la poudre de  $\beta$ -TCP, sa granulométrie, la composition du ciment ou encore l'ajout d'additifs ont été approfondis. Ces essais ont été complétés par des études plus fondamentales sur les deux réactions contrôlant la prise des ciments, à savoir la dissolution de  $\beta$ -TCP et la précipitation de DCPD ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Les effets des additifs sur la cinétique de ces deux réactions ont été observés de manière à déterminer plus précisément leurs mécanismes d'action. Ces essais ont été couplés à des calculs de solubilité. En outre, les ciments préparés à partir de mélanges  $\beta$ -TCP - MCPM - CSH -  $\text{H}_2\text{O}$  ont été implantés dans des tibias de lapins (CSH =  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ). Leur comportement au vieillissement *in vivo* a été comparé à celui observé *in vitro*.

Les résultats montrent que de nombreux facteurs influencent les propriétés physico-chimiques des ciments, dont, en particulier, le temps de prise et la résistance en traction. Cependant, ces facteurs n'ont qu'un nombre limité de modes d'action possibles. Ainsi, le temps de prise ne peut varier que si la vitesse de dissolution de la poudre de  $\beta$ -TCP, la vitesse de germination et de croissance de DCPD ou le volume de vides interparticulaires sont modifiés. La résistance en traction, quant à elle, ne peut dépendre que de la fraction massique de DCPD (liant pour les particules de  $\beta$ -TCP), de la porosité ou de la microstructure.

Les ions sulfate, pyrophosphate et citrate retardent la prise des ciments dans l'ordre d'efficacité suivant: sulfate < citrate < pyrophosphate. Ces trois ions inhibent la croissance cristalline de DCPD dans le même ordre. Ces résultats suggèrent donc que tous les ions inhibant la croissance cristalline de DCPD sont des retardateurs potentiels de la prise de nos ciments.

Le domaine d'action des ions sulfate est limité à des concentrations comprises entre 0 et 0.1 M, car, au-delà, ces ions précipitent sous forme de CSD ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Comme les structures de CSD et de DCPD sont quasiment identiques, la présence de cristaux de CSD accélère la prise des ciments en agissant comme germes des cristaux de DCPD. Ce phénomène entraîne une diminution du temps de prise et un affinage de la microstructure (c'est-à-dire une augmentation de la résistance en traction).

Une attention particulière doit être portée à la stoechiométrie des réactifs, à savoir le  $\beta$ -TCP et l'acide phosphorique. Les résultats montrent, en effet, que lorsque la poudre de  $\beta$ -TCP est en défaut, les cristaux de DCPD recristallisent en DCP, ce qui amoindrit considérablement la résistance.

Une modification de la microstructure est également observée lorsque la surface spécifique de la poudre de  $\beta$ -TCP varie. Plus cette valeur augmente, plus la microstructure s'affine. Cet effet s'accompagne par une augmentation de la résistance en traction et une diminution du temps de prise du ciment. Dans nos essais, le quintuplement de la surface spécifique réduit le temps de prise par un facteur 3 et double la résistance. Ces résultats mettent en évidence l'effet considérable que la granulométrie de la poudre de  $\beta$ -TCP a sur les propriétés physico-chimiques des ciments.

La comparaison des essais *in vitro* et *in vivo* montrent que les résultats *in vivo* ne peuvent pas être anticipés par des essais *in vitro*. Malgré cela, les résultats des essais *in vivo* sont extrêmement positifs: les ciments sont biocompatibles, biodégradables et ostéoconducteurs. Ces essais montrent qu'en moins d'un mois nos ciments forment un contact direct avec l'os, alors qu'en moins de 4 mois, le ciment est entièrement résorbé et remplacé par de nouvelles travées osseuses (à l'exception toutefois des granules de  $\beta$ -TCP dense utilisés comme charge).

## Abstract

Biocements made from  $\beta$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\beta$ -TCP - MCPM -  $\text{H}_2\text{O}$  mixtures were studied in order to obtain a better control of their setting time and mechanical strength ( $\beta$ -TCP =  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; MCPM =  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). The effects of factors like the purity of the  $\beta$ -TCP powder, its particle size distribution, the cement composition or the presence of additives were investigated. More fundamental studies were also done on the reactions controlling the setting time, i.e.  $\beta$ -TCP dissolution and DCPD ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) precipitation. The influence of additives on the kinetics of these controlling reactions were studied in order to establish how they influenced the setting time. To complete these experiments, cements made from  $\beta$ -TCP - MCPM - CSH -  $\text{H}_2\text{O}$  mixtures were implanted in rabbit tibias (CSH =  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ). The aging behaviour *in vivo* and *in vitro* were compared.

Results show that many factors affect the physico-chemical properties of the cements, particularly setting time and tensile strength. However, these factors have only a very limited number of pathways in which they can act. For example, setting time can only change when either  $\beta$ -TCP dissolution rate, DCPD germination rate or interparticular free volume are modified. Tensile strength only depends on DCPD weight fraction (binder for  $\beta$ -TCP powder), porosity and microstructure.

Sulfate, pyrophosphate and citrate ions delay the cement's setting time in the following order: sulfate < citrate < pyrophosphate. These three ions inhibit DCPD crystal growth in the same order. Therefore, these results suggest that all the ions which inhibit DCPD crystal growth are potential setting time delaying additives.

The concentration range in which sulfate ions act on setting time is limited between 0 and 0.1 M; beyond this concentration sulfate ions precipitate as CSD ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). As DCPD and CSD structures are nearly identical, the presence of CSD crystals speeds up the setting reaction by acting as seeds for DCPD crystals. This phenomenon provokes a decrease in the setting time and a refinement of the microstructure with a consequent increase in the tensile strength.

Accurate control of the cement composition is very important, i.e. volume and concentration of the phosphoric acid solution. Results show that an excess of phosphoric acid provokes the recrystallization of DCPD into DCP, a process which strongly decreases tensile strength.

A modification of the microstructure is also observed when initial  $\beta$ -TCP specific surface area is changed. An increase in the surface area gives an increase in the tensile strength and a decrease in the setting time. In our experiments, a fivefold increase of specific surface area decreases the setting time by a factor of three and doubles the tensile strength. These results show that  $\beta$ -TCP particle size distribution has a very strong effect on the physico-chemical properties of our cements.

The comparison between *in vitro* and *in vivo* tests prove that *in vivo* results cannot be anticipated by *in vitro* experiments. However, *in vivo* results are extremely positive: our cement is biocompatible, bioresorbable and osteoconductive. These results show that after one month, our cements are closely bonded to living bone, and after four months, our cements are nearly completely resorbed and replaced by new bone (except for dense and large  $\beta$ -TCP particles).

# Table des matières

## Chapitre 1

### Introduction

1.1. Cadre général .....	1
1.2. Introduction .....	2
1.2.1. Les autogreffes .....	2
1.2.2. Les allogreffes .....	2
1.2.3. Les matériaux de synthèse .....	2
1.2.3.1. Phosphate de calcium dense .....	2
1.2.3.2. Forme particulière ou bloc poreux .....	2
1.2.3.3. Matériaux de type ciment. ....	3
1.3. Objectif et démarche .....	5
1.4. Bibliographie .....	7

## Chapitre 2

### Aspects chimiques et cinétiques de la prise de ciments du système $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O en présence d'ions sulfate, pyrophosphate et citrate.

2.0. Résumé .....	11
2.1. Introduction .....	12
2.2. Partie théorique .....	13
2.2.1. Rappel .....	13
2.2.2. Etudes de solubilité .....	14
2.2.3. Etude de la dissolution de $\beta$ -TCP .....	16
2.2.3.1. Transport ou adsorption .....	16
2.2.3.2. Dissolution en spirale .....	18
2.2.3.3. Polygermination en surface .....	19
2.2.4. Etude de la croissance de DCPD .....	20
2.3. Partie expérimentale .....	21
2.3.1. Etude de la dissolution de $\beta$ -TCP .....	21
2.3.1.1. Réactifs .....	21
2.3.1.2. Caractérisations .....	22
2.3.1.3. Montage expérimental .....	25
2.3.1.4. Mode opératoire .....	26
2.3.1.5. Expériences effectuées .....	26
2.3.2. Etude de la croissance de DCPD .....	27
2.3.2.1. Réactifs .....	27
2.3.2.2. Caractérisations .....	27
2.3.2.3. Montage expérimental .....	30
2.3.2.4. Mode opératoire .....	30
2.3.2.5. Expériences effectuées .....	30
2.4. Résultats et discussion .....	30
2.4.1. Etudes de solubilité (système Ca(OH) <sub>2</sub> - H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - H <sub>2</sub> O) .....	30
2.4.2. Etude de la dissolution de $\beta$ -TCP .....	36
2.4.2.1. Effet du pH et de la saturation .....	36
2.4.2.2. Effet des ions sulfate, pyrophosphate et citrate .....	44

2.4.3. Etude la croissance de DCPD.....	45
2.5. Conclusions .....	46
2.6. Annexes .....	47
2.6.1. Calculs de solubilité .....	47
2.6.1.1. Solubilité des phosphates de calcium dans le système $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	47
2.6.1.2. Solubilité du sulfate de calcium hemihydraté et dihydraté dans le système $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	47
2.6.1.3. Etude de la dissolution de $\beta$ -TCP et de la croissance de DCPD dans le système $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ .....	48
2.7. Bibliographie .....	49

### Chapitre 3

## Etude des propriétés physico-chimiques de ciments préparés à partir de mélanges $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ : effets de leur composition, de la pureté et de la granulométrie de la poudre de $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

3.0. Résumé .....	53
3.1. Introduction .....	54
3.2. Partie expérimentale .....	55
3.2.1. Etude de l'influence de la poudre de $\beta$ -TCP.....	55
3.2.1.1. Influence de la granulométrie de la poudre de $\beta$ -TCP .....	55
3.2.1.1.1. Matériaux.....	55
3.2.1.1.2. Préparation des ciments .....	56
3.2.1.1.3. Caractérisations .....	56
3.2.1.2. Influence de la présence de $\alpha$ -TCP dans la poudre de $\beta$ -TCP.....	59
3.2.1.2.1. Matériaux.....	59
3.2.1.2.2. Préparation des échantillons .....	60
3.2.1.2.3. Caractérisations .....	60
3.2.2. Etude de la composition chimique .....	60
3.2.2.1. Matériaux.....	60
3.2.2.2. Préparation des échantillons .....	60
3.2.2.3. Caractérisations .....	60
3.3. Résultats & Discussion .....	61
3.3.1. Etude de l'influence de la poudre de $\beta$ -TCP.....	61
3.3.1.1. Influence de la granulométrie de la poudre de $\beta$ -TCP .....	61
3.3.1.2. Influence de la présence de $\alpha$ -TCP dans la poudre de $\beta$ -TCP .....	68
3.3.2. Etude de la composition chimique .....	71
3.3.2.1. Effets du volume de liquide de gâchage .....	71
3.3.2.2. Effets de la concentration en acide phosphorique .....	76
3.3.2.2.1. Excès de $\beta$ -TCP.....	80
3.3.2.2.2. Excès d'acide phosphorique .....	84
3.4. Conclusions .....	85
3.5. Bibliographie .....	87

## Chapitre 4

### Etude de l'effet des ions sulfate, pyrophosphate et citrate sur les propriétés physico-chimiques des ciments préparés à partir de mélanges $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O et $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O.

4.0. Résumé .....	89
4.1. Introduction .....	89
4.2. Ciment de type $\beta$ -TCP - H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - H <sub>2</sub> O.....	90
4.2.1. Partie expérimentale .....	90
4.2.1.1. Matériaux.....	90
4.2.1.2. Préparation des échantillons .....	91
4.2.1.3. Caractérisations .....	91
4.2.2. Résultats & Discussion .....	91
4.2.2.1. Ions sulfate .....	91
4.2.2.2. Ions pyrophosphate .....	99
4.2.2.3. Ions citrate .....	102
4.3. Ciment de type $\beta$ -TCP - MCPM - H <sub>2</sub> O.....	103
4.3.1. Partie expérimentale .....	103
4.3.1.1. Ions sulfate .....	103
4.3.1.1.1. Matériaux.....	103
4.3.1.1.2. Préparation des échantillons .....	103
4.3.1.1.3. Caractérisations.....	103
4.3.1.2. Ions pyrophosphate .....	103
4.3.1.2.1. Matériaux.....	103
4.3.1.2.2. Préparation des échantillons .....	104
4.3.1.2.3. Caractérisations.....	104
4.3.1.3. Ions citrate .....	104
4.3.1.3.1. Matériaux.....	104
4.3.2. Résultats et discussion .....	104
4.3.2.1. Ions sulfate .....	104
4.3.2.2. Ions pyrophosphate .....	113
4.3.2.3. Ions citrate .....	114
4.4. Conclusions .....	114
4.5. Bibliographie .....	114

## Chapitre 5

### Etude du vieillissement *in vitro* et *in vivo* de ciments préparés à partir de mélanges $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O - CaSO<sub>4</sub>.1/2H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O

5.0. Résumé .....	117
5.1. Introduction .....	117
5.2. Etude comparative de la dégradation <i>in vitro</i> et <i>in vivo</i> de ciments de type BIONICEM™.....	118
5.2.1. Partie expérimentale .....	118
5.2.1.1. Etude de la dégradation des échantillons <i>in vitro</i> . .....	118
5.2.1.1.1. Matériaux.....	119
5.2.1.1.2. Fabrication des spécimens de ciment .....	119
5.2.1.1.3. Caractérisations.....	120

5.2.1.2. Etude de la dégradation des échantillons <i>in vivo</i> .....	120
5.2.1.2.1. Matériaux.....	120
5.2.1.2.2. Fabrication des échantillons .....	121
5.2.1.2.3. Implantation sur lapins .....	121
5.2.3. Résultats & Discussion .....	121
5.2.3.1. Etude de la dégradation des échantillons <i>in vitro</i> . ....	121
5.2.3.2. Etude de la dégradation des échantillons <i>in vivo</i> . ....	127
5.3. Etude de l'influence de l'ajout de particules de $\beta$ -TCP de grande taille sur le comportement <i>in vivo</i> du ciment BIONICEM™. ....	131
5.3.1. Partie expérimentale .....	131
5.3.1.1. Matériaux.....	131
5.3.1.2. Animaux.....	131
5.3.1.3. Préparation des ciments .....	131
5.3.1.4. Procédure chirurgicale .....	132
5.3.1.5. Caractérisations .....	132
5.3.2. Résultats & Discussion .....	133
5.4. Conclusion .....	140
5.5. Bibliographie .....	140

## Chapitre 6

### Conclusions

6.1. Récapitulatif .....	143
6.2. Conclusions générales .....	145
6.3. Perspectives d'avenir .....	146
6.4. Bibliographie .....	148

### Annexes

7.1. Influence de la température sur la vitesse de dissolution de poudres de $\beta$ -TCP.....	149
7.1.1. Introduction .....	149
7.1.2. Partie expérimentale .....	149
7.1.3. Résultats et discussion .....	149
7.1.4. Conclusion.....	150
7.2. Calcul du taux de conversion de ciments préparés à partir de mélanges $\beta$ -TCP - $H_3PO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$ et $\beta$ -TCP - MCPM - CSH - $H_2O$ .....	151
7.2.1. Introduction .....	151
7.2.2. Ciment $\beta$ -TCP - $H_3PO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$ .....	151
7.2.2.1. Acide phosphorique en défaut par rapport au $\beta$ -TCP ....	151
7.2.2.1.1. Nomenclature: .....	151
7.2.2.1.2. Première étape .....	152
7.2.2.1.3. Deuxième étape.....	152
7.2.2.1.4. Troisième étape.....	153
7.2.2.1.5. Calcul du taux de conversion .....	153
7.2.2.2. Acide phosphorique en excès par rapport au $\beta$ -TCP .....	154
7.2.2.2.1. Nomenclature: .....	154
7.2.2.2.2. Troisième étape.....	154
7.2.2.2.3. Quatrième étape.....	155
7.2.2.2.4. Calcul du taux de conversion .....	155
7.2.3. Ciment $\beta$ -TCP - MCPM - CSH - $H_2O$ .....	156

7.2.4. Bibliographie .....	156
7.3. Augmentation des propriétés physico-chimiques des ciments à base de mélanges $\beta$ -TCP - $H_3PO_4$ - $H_2SO_4$ - $Na_4P_2O_7$ - $H_2O$ .....	157
7.3.1. Introduction .....	157
7.3.2. Partie expérimentale .....	157
7.3.3. Résultats et discussion .....	159
7.4. Etude de la cinétique de prise de ciments composés de mélanges $\beta$ - TCP - $H_3PO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$ .....	160
7.4.1. Introduction .....	160
7.4.2. Partie expérimentale .....	160
7.4.3. Résultats et discussion .....	162
7.4.4. Conclusion.....	165
7.4.5. Bibliographie .....	166
7.5. Etude de l'effet des ions sulfates sur le vieillisse-ment <i>in vitro</i> d'échantillons de ciments préparés à partir de mélanges $\beta$ -TCP - $H_3PO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$ .....	167
7.5.1. Introduction .....	167
7.5.2. Partie expérimentale .....	167
7.5.3. Résultats et discussion .....	168
7.5.4. Conclusion.....	168
7.6. Etude comparative des propriétés physico-chimiques des ciments préparés à partir de mélanges $\beta$ -TCP - MCPM - CSH - $H_2O$ , $\beta$ -TCP - $H_3PO_4$ - CSH - $H_2O$ et $\beta$ -TCP - $H_3PO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$ .....	172
7.6.1. Introduction .....	172
7.6.2. Partie expérimentale .....	172
7.6.3. Résultats et discussion .....	174
7.6.4. Conclusion.....	175
7.7. Biocompatibilité, biodégradabilité et ostéocon-ductivité des phosphates de calcium. ....	176
7.7.1. Biocompatibilité .....	176
7.7.2. Biodégradabilité .....	176
7.7.3. Ostéoconductivité.....	177
7.7.4. Bibliographie .....	177





## Chapitre 1

# Introduction

### 1.1. Cadre général

Ces dernières années, l'amélioration conjointe des connaissances dans le domaine de la science des matériaux et de la médecine a permis le développement d'un nouveau pôle de recherche: les biomatériaux. Les biomatériaux sont constitués par l'ensemble des matériaux destinés à fonctionner dans un environnement biologique. Leur domaine d'application est aussi vaste qu'il y a de fonctions dans le corps humain. Cela va des organes artificiels (pancréas, rein) à l'ophtalmologie (verres de contact, cornée artificielle), en passant par le domaine cardiovasculaire (greffes vasculaires, coeur artificiel) ou la chirurgie orthopédique (tendons artificiels, prothèses de la hanche). Les biomatériaux représentent donc un marché énorme et en pleine expansion. Selon une estimation récente<sup>1</sup>, la taille de ce marché devrait atteindre 70 milliards de dollars en l'an 2000.

Une part importante de ce marché est occupée par les biomatériaux de structure, conçus pour remplacer des tissus durs comme par exemple les os et les dents. Ils sont généralement en métal (prothèses de la hanche, plaques de fixation) ou en polymère (pommeau artificielle), plus rarement en céramique (prothèse du limaçon, comblement de la crête alvéolaire). Parmi les biomatériaux en céramique, ceux à base de phosphate de calcium ont une place particulière. Leur composition très proche de celle de la partie minérale des os et des dents les rend parfaitement compatibles. Le phosphate tricalcique  $\beta$  ( $\beta$ -TCP;  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )<sup>2-4</sup> et l'hydroxyapatite (HAP;  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ )<sup>5-7</sup> ont été les plus étudiés. Malheureusement, même si la résistance en traction de ces céramiques peut atteindre des valeurs élevées (150 MPa<sup>4</sup> et 200 MPa<sup>7</sup>), leur fragilité empêche leur utilisation dans des fonctions nécessitant une haute résistance (os porteurs). Ce défaut s'ajoute à leur difficulté à être mises en forme.

Dans ce contexte, le récent dépôt de brevets par Brown et Chow sur de nouveaux ciments hydrauliques à base de phosphate de calcium<sup>8,9</sup> a suscité un très grand intérêt. Les ciments ne nécessitent pas d'aménagement ou de prise d'empreinte préalable du site d'implantation, ce qui réduit la durée et le nombre des interventions chirurgicales. De plus, la compatibilité de ces ciments évite tout problème de rejet. Les ciments de Brown et Chow ont cependant un désavantage de taille, car ils ne sont pratiquement pas résorbables<sup>10-16</sup>. Ce n'est pas le cas d'un ciment mis au point par Mirtchi et al.<sup>17-19</sup>. Des essais d'implantations sur chiens ont montré que ce ciment était non seulement résorbé, mais aussi remplacé par de l'os<sup>20</sup>. Cependant, sa résistance est faible et son temps de prise très court.

Pour qu'un ciment soit utilisable en chirurgie, il doit posséder non seulement de bonnes propriétés biologiques (biocompatibilité, éventuellement biorésorbabilité et ostéoconduction), mais aussi des qualités permettant sa mise en place par moulage ou par injection. Cela signifie que la viscosité de sa pâte et son temps de prise doivent être modulables selon les exigences du praticien. Certains désirent disposer d'un ciment ayant un temps de prise court pour pouvoir rapidement refermer la plaie. D'autres veulent avoir un ciment ayant un temps de prise suffisamment long et une pâte suffisamment plastique pour pouvoir être modelé. En plus de ces deux

conditions, il faut que la résistance en compression du ciment soit supérieure à celle de l'os spongieux<sup>21</sup>, c'est à dire à environ 5 MPa<sup>22</sup>. Pour répondre à ces exigences, le ciment développé par Mirtchi et al.<sup>17-19</sup> a été étudié de manière plus approfondie. Les résultats de cette étude font l'objet de cette thèse de doctorat.

## 1.2. Introduction

Tout chirurgien travaillant sur les tissus durs est confronté aux problèmes de réparation de défauts osseux ou de reconstruction d'une structure osseuse existante. Pour accomplir sa tâche, il a besoin d'un matériau de substitution. Plusieurs possibilités s'offrent à lui<sup>23</sup>: (1) les autogreffes; (2) les allogreffes; (3) les matériaux de synthèse.

### 1.2.1. Les autogreffes

C'est le matériau de comblement actuellement le plus utilisé par les chirurgiens orthopédistes, bien qu'il soit le plus ancien. L'autogreffe est le matériau de référence des substituts osseux. Par définition, l'autogreffe est prise sur le patient au niveau d'un site donneur et est placée dans le même temps opératoire à l'endroit où le comblement est nécessaire. Cette technique permet une restauration rapide de la zone endommagée, mais a de nombreux désavantages. En particulier, elle implique soit une durée d'opération plus longue, soit une double opération, c'est à dire deux fois plus de chances de morbidité post-opératoire. De plus, cette méthode n'est applicable qu'à de petites quantités d'os à repourvoir.

### 1.2.2. Les allogreffes

Ce défaut est évité avec les allogreffes, car, dans ce cas, le matériau de remplacement osseux est prélevé sur des os de patients humains autres que le receveur, à savoir en général sur des cadavres. Cependant, cette méthode comporte des risques d'une réponse immunologique et d'acquisition de maladies infectieuses (SIDA, hépatite). De plus, il peut être difficile d'obtenir des spécimens à cause de croyances religieuses ou de coutumes locales.

### 1.2.3. Les matériaux de synthèse

Les études cliniques ont montré que les phosphates de calcium sont généralement biocompatibles et souvent résorbables (v. annexe 8.7). Ce sont donc d'excellents candidats comme matériaux de synthèse. Ils peuvent être utilisés sous différentes formes: dense, particulaire, bloc poreux ou ciment.

#### 1.2.3.1. Phosphate de calcium dense

Le  $\beta$ -TCP et le HAP ont été abondamment étudiés<sup>2-7</sup>. Ces matériaux atteignent des résistances en traction aussi élevées que celle de l'os (respectivement 150 MPa<sup>4</sup> et 200 MPa<sup>7</sup> contre 50-150 MPa<sup>24</sup>). Cependant, ces céramiques sont fragiles ce qui empêche leur utilisation dans des applications à haute résistance (ex: prothèse de la hanche). Ces matériaux sont par exemple utilisés comme substituts des osselets de l'oreille interne, en chirurgie maxillofaciale et pour le comblement osseux de défauts causés par des traumatismes ou des maladies.

### 1.2.3.2. Forme particulière ou bloc poreux

La plupart des phosphates de calcium utilisés dans le domaine médical sont sous forme de particules ou de blocs poreux. L'os croît facilement sur le phosphate de calcium (généralement  $\beta$ -TCP ou HAP), ce qui permet une rapide restauration du défaut. Cependant, les particules ont tendance à migrer hors du site d'implantation, tandis que les blocs sont fragiles et difficiles à mettre en forme. Pour éviter ces problèmes, les utilisateurs ont cherché à incorporer les phosphates de calcium dans un matériau de type ciment.

### 1.2.3.3. Matériaux de type ciment.

Le ciment le plus couramment utilisé est le polyméthylméthacrylate (PMMA). Il sert notamment de ciment de fixation pour les prothèses du col du fémur. Ce matériau fournit un support structural immédiat, mais son inertie biologique agit comme une barrière à la guérison osseuse, et ne permet pas de contact avec l'os support<sup>25</sup>. Pour palier à ces défauts, des composites PMMA - phosphate de calcium<sup>26-30</sup> et polyéthylène - phosphate de calcium<sup>31</sup> ont été développés. Le polymère fonctionne comme liant pour les grandes particules ( $d > 100 \mu\text{m}$ ) de phosphate de calcium. Les résultats ne sont guère plus concluants<sup>27</sup>. D'autres types de composites polymère-phosphate de calcium ont été étudiés. Il s'agit en particulier de mélanges gélatine -  $\beta$ -TCP<sup>21,32</sup>, gélatine - HAP<sup>25</sup> et collagène -  $\beta$ -TCP<sup>33</sup>. Le composite est résorbable et ostéoconducteur, mais ces mélanges ne durcissent pas *in situ*. Ce problème n'intervient pas dans les ciments fabriqués à partir de mélanges bioverre -  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ <sup>34</sup> (bioverre:  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaF}_2$ ). Ces mélanges durcissent en quelques minutes et atteignent une résistance en compression de 80 MPa, valeur similaire à celle du PMMA. Ces ciments forment une liaison chimique avec le tissu osseux, mais ne sont malheureusement pas résorbables.

Ces études montrent qu'il est difficile de trouver des ciments ayant à la fois une haute résistance et de bonnes propriétés en milieu physiologique (biocompatibilité, résorbabilité, ostéoconductivité). Généralement, plus la résistance est grande, plus la résorption est faible. Un moyen d'éviter ce dilemme est de trouver un ciment suffisamment résorbable et ostéoconducteur pour permettre une rapide reconstruction osseuse (restauration des propriétés mécaniques). Dans cette perspective, les matériaux les plus prometteurs sont les ciments hydrauliques à base de plâtre de Paris ou d'orthophosphates de calcium.

Les premiers essais sur de tels ciments datent du siècle passé. En 1892, Dreesman<sup>35</sup> utilisa du plâtre de Paris (CSH;  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) pour combler des cavités osseuses chez des patients humains. Le gypse, ou sulfate de calcium dihydraté (CSD;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) se résorba facilement et fut remplacé, dans une majorité des cas, par de l'os. De nombreux essais furent effectués par la suite, mais ils se limitèrent toujours au plâtre de Paris. Ces essais, répertoriés dans la revue d'articles faite par Peltier en 1960<sup>36</sup>, ont mis à jour les limites de l'utilisation du plâtre de Paris: le gypse se résorbe généralement trop rapidement pour que l'os ait le temps de recoloniser les espaces laissés vides. Il s'ensuit une perte de résistance mécanique et parfois des difficultés à la recolonisation osseuse du défaut soigné.

Certains se sont tournés vers des composites CSH - HAP, le CSH jouant le rôle de phase liante pour les grandes particules denses de HAP<sup>37-41</sup>. Hanker et al.<sup>42</sup> ont même déposé un brevet en 1986. La présence de particules de HAP non-résorbables semble partiellement éviter le problème de la désintégration de l'implant, mais les vides interparticules laissés par la dissolution du gypse sont toujours remplis par des tissus fibrovasculaires et

non par de l'os. Ce problème semble avoir été résolu en utilisant une protéine induisant la croissance osseuse<sup>40</sup>.

Dès 1978, Monma et al.<sup>43-45</sup> se sont intéressés à l'hydrolyse du phosphate tricalcique  $\alpha$  ( $\alpha$ -TCP;  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Leur but était d'obtenir des poudres ou des blocs de HAP de stoechiométrie bien contrôlée pouvant être par la suite frittés<sup>44</sup>. Le  $\alpha$ -TCP, qui est métastable en-dessous d'une température comprise entre 1120°C et 1200°C<sup>46-51</sup>, réagit avec l'eau pour donner du phosphate dicalcique dihydraté (DCPD;  $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), du phosphate octocalcique (OCP;  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), ou de l'HAP suivant le pH et la température. Le  $\alpha$ -TCP ayant été reconnu comme étant un matériau dentaire non-irritant, d'autres auteurs s'y sont intéressés<sup>52,53</sup>. Cependant aucune de ces études n'a été consacrée au comportement *in vitro* ou *in vivo*.

En 1982, LeGeros<sup>54</sup> effectua des études préliminaires sur un mélange de HAP et de salive synthétique. Ce mélange, qui prenait comme un ciment, fut bourré dans des cavités ménagées dans des dents extraites de patients humains, puis ces dents furent placées dans de la salive synthétique à 37°C. Le temps de prise, la maléabilité et la facilité de mise en oeuvre de ce ciment furent jugés bons.

En 1983, W. E. Brown et Chow<sup>55</sup> présentèrent les résultats d'une étude sur un ciment hydraulique à base de phosphate tétracalcique (TetCP;  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ ) et de DCPD. Ces deux phosphates de calcium réagissent entre eux en présence d'eau pour former du HAP:



Ce ciment constitue le premier ciment à base de phosphates de calcium à utilisation dentaire décrit comme tel par ses inventeurs. Cette étude initiale fut suivie en 1985 et 1986 par la publication de brevets<sup>8,9</sup>. Ces brevets protègent d'une utilisation commerciale toutes les réactions en milieu aqueux entre le TetCP et un ou plusieurs phosphates de calcium. Ces phosphates de calcium peuvent être le phosphate dicalcique anhydre (DCP;  $\text{CaHPO}_4$ ), le DCPD, l'OCP, le  $\alpha$ -TCP ou le  $\beta$ -TCP. Selon Brown et Chow, toutes les combinaisons de ces phosphates de calcium peuvent précipiter sous forme de HAP. Pour cela, il faut toutefois que la solution soit sursaturée par rapport à HAP et que les proportions des phosphates de calcium correspondent à la stoechiométrie de HAP.

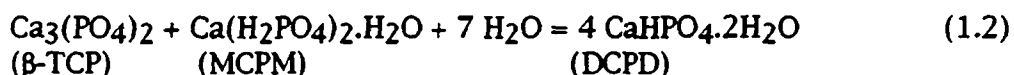
Le dépôt de ces deux brevets a marqué le début d'une intensification des recherches dans ce domaine. De nombreux auteurs se sont intéressés aux facteurs qui influencent les propriétés physico-chimiques des ciments TetCP-DCPD ou DCP- $\text{H}_2\text{O}$ <sup>14,53,55-59</sup> et de leur comportement *in vitro*<sup>10,11</sup> et *in vivo*<sup>11-16,59,60</sup>. La résistance en compression atteint 51 MPa<sup>59</sup>, mais ce ciment n'est pas résorbable. Le ciment a été utilisé comme matériau de remplissage en odontologie<sup>10,16</sup>, comme matériau d'implant<sup>11-14,59,60</sup>, et comme liant pour des particules de HAP<sup>15</sup>. Dans deux cas seulement<sup>59,60</sup>, les auteurs ont observé une certaine résorption. Par contre, tous s'accordent à dire que le ciment est biocompatible et ostéoconducteur. Sugawara et al.<sup>13</sup>, qui ont fait une étude comparative *in vivo* de ce ciment avec divers matériaux utilisés en odontologie, constate même que ce ciment a une meilleure biocompatibilité et ostéoconductivité que de nombreux matériaux utilisés de nos jours.

En 1992, Liu et Chung<sup>61</sup> ont déposé un brevet sur un ciment similaire à celui de Brown et Chow: ils ont simplement remplacé le phosphate de calcium acide par une solution d'acide citrique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ). Leur brevet ne mentionne malheureusement pas quel produit précipite, et ne donne que très peu d'indications sur le temps de prise et la résistance mécanique de leur ciment.

Selon ces auteurs, ce ciment est biocompatible, biorésorbable et possède un temps de prise et une consistance raisonnables.

Ces dernières années, Mirtchi et al.<sup>17-19,62,63</sup> ont présenté plusieurs études sur deux types de ciment à base de phosphates de calcium: un ciment composé de  $\beta$ -TCP, de DCPD et de carbonate de calcium (CC;  $\text{CaCO}_3$ )<sup>19,62,63</sup>, et un ciment composé de  $\beta$ -TCP et de phosphate monocalcique monohydraté (MCPM;  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )<sup>17-19</sup>. Dans le premier ciment, le  $\beta$ -TCP, le DCPD et le CC réagissent entre eux pour donner de l'HAP<sup>62,63</sup>. Le temps de prise de ce ciment est très lent (1 heure). Il peut toutefois être raccourci en ajoutant des germes de HAP, des ions fluorures (8 min.)<sup>63</sup> ou du MCPM. L'ajout des ions fluorures provoque dans le même temps une augmentation des propriétés mécaniques du ciment (1.5 MPa en traction)<sup>63</sup>. L'analyse de la microstructure des surfaces de rupture montre que les précipités de HAP agissent comme liant. Un ciment similaire a été étudié par Monma et al.<sup>64,65</sup>. Ces auteurs ont montré que des mélanges DCPD - CC ou DCP - CC durcissaient en présence d'eau dans un domaine de température de 50°C à 80°C pour donner de la carbonato-apatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)$ ). Aucune étude in-vivo n'a été faite sur ce ciment, mais comme la phase précipitée est HAP, ce ciment n'est vraisemblablement pas résorbable. Tel est probablement également le cas des ciments brevetés par Constantz<sup>66,67</sup>. Ces ciments sont composés principalement de mélanges  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - CC -  $\text{H}_2\text{O}$ , et précipitent sous forme de HAP.

Dans le deuxième ciment mis au point par Mirtchi et al.<sup>17</sup>, le  $\beta$ -TCP et le MCPM réagissent entre eux pour former du DCPD.



Le  $\beta$ -TCP est en excès par rapport au MCPM ce qui signifie que le DCPD fait fonction de phase liante pour les particules de  $\beta$ -TCP. De ce fait, plus la quantité de MCPM augmente, plus la résistance augmente<sup>17</sup>. Cette propriété dépend également fortement de la surface spécifique de la poudre de  $\beta$ -TCP: plus elle augmente, plus la résistance diminue<sup>17</sup>. Ce ciment a un temps de prise très court (30 secondes) et une résistance faible (1.2 MPa)<sup>18</sup>. L'ajout de CSD, de CSH ou de pyrophosphate de calcium (CPP;  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) pallie à ce défaut<sup>18</sup>: l'ajout de 15% poids de CSH et de 5% poids de CPP permet d'atteindre un maximum de temps de prise (5 min) et de résistance en traction (3.2 MPa). L'augmentation de la résistance mécanique est attribuée à la diminution de la taille des précipités de DCPD.

Des essais *in vivo* de ciments  $\beta$ -TCP - MCPM - CSH - CPP -  $\text{H}_2\text{O}$  ont montré qu'ils étaient résorbables<sup>20</sup>. Des échantillons cylindriques prédurcis de 10 mm de diamètre et 20 mm de longueur, ainsi que des ciments en cours de durcissement ont été implantés à six endroits différents dans les os de 8 chiens adultes. Un chien fut sacrifié après un jour, deux après 4 mois, et le reste après 7 mois. Sur 50 sites d'implantation, deux sites étaient manifestement infectés. Les autres présentèrent une résorption partielle, d'autant plus grande que le temps passé *in vivo* était grand. Dans certains cas, il ne restait plus que les particules de  $\beta$ -TCP enrobées par de l'os.

### 1.3. Objectif et démarche

Le ciment  $\beta$ -TCP - MCPM - CSH - CPP -  $\text{H}_2\text{O}$  est donc résorbable, contrairement au ciment de Brown et Chow et aux autres formulations qui mènent à la formation de HAP. Cela le rend beaucoup plus intéressant pour

des praticiens, car il permet de restaurer rapidement un défaut osseux. Cependant, comme déjà relevé ci-dessus, pour qu'un ciment soit utilisable par le corps médical, la plasticité de sa pâte et son temps de prise doivent être modulables selon l'application envisagée. En chirurgie plastique, il est désirable d'avoir un ciment ayant un long temps de prise et une excellente plasticité pour permettre une mise en place et un façonnage optimum du ciment. Lors d'un comblement osseux, il est préférable d'avoir un temps de prise plus court de manière à pouvoir refermer la plaie le plus rapidement possible. En plus de ces conditions sur la plasticité de la pâte et le temps de prise, il est généralement admis qu'il faut que la résistance en compression du ciment soit au moins supérieure à celle de l'os spongieux<sup>21</sup>, c'est à dire à environ 5 MPa<sup>22</sup>. Or, malgré l'utilisation d'additifs, le temps de prise des ciments  $\beta$ -TCP - MCPM - CSH - CPP - H<sub>2</sub>O est court et difficile à contrôler, la plasticité de la pâte de ciment n'a pas été étudiée et la résistance, bien que supérieure à celle de l'os spongieux (15 MPa en compression), est deux à trois fois plus faible que celle des ciments TetCP - DCP - H<sub>2</sub>O (3.2 MPa en traction contre 5 à 10 MPa).

Ce travail de thèse a pour but de compléter les connaissances acquises par Mirtchi et al.<sup>17-19</sup> sur le système  $\beta$ -TCP - MCPM - CSH - CPP - H<sub>2</sub>O de manière à répondre à la demande des praticiens, et rendre ainsi possible l'utilisation clinique et le développement commercial de ce ciment. Il s'agit en particulier de trouver un moyen d'augmenter la résistance et le temps de prise indépendamment l'un de l'autre.

Dans cette perspective, les facteurs pouvant potentiellement influencer les propriétés physico-chimiques des ciments ont été recensés et étudiés. Ces facteurs sont la granulométrie et la pureté de la poudre de  $\beta$ -TCP, la composition du ciment, et la présence d'additifs.

La majorité des essais ont été effectués sur des ciments composés de mélanges  $\beta$ -TCP - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O. En effet, comme le MCPM se dissout beaucoup plus rapidement que le  $\beta$ -TCP, sa cinétique de dissolution n'a pas ou peu d'importance sur la prise des ciments. De ce fait, pour simplifier la préparation des ciments et améliorer leur homogénéité, le MCPM a été remplacé par un mélange de  $\beta$ -TCP et d'acide phosphorique.

Les études faites sur ces ciments ont été complétées par des études plus fondamentales sur les deux réactions contrôlant la prise des ciments, à savoir la dissolution de  $\beta$ -TCP et la précipitation de DCPD. Les effets des additifs sur la cinétique de ces réactions ont été étudiés de manière à déterminer plus précisément leurs mécanismes d'action. Ces essais ont été couplés à des calculs de solubilité.

Pour terminer, les ciments préparés à partir de mélanges  $\beta$ -TCP - MCPM - CSH - H<sub>2</sub>O ont été implantés dans des têtes de tibias de lapins. Le comportement au vieillissement *in vivo* a été comparé à celui observé *in vitro*.

Les études constituant chacune un chapitre de ce travail de thèse sont donc dans l'ordre:

## Chapitre 2

Aspects chimiques et cinétiques de la prise de ciments du système  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O en présence d'ions sulfate, pyrophosphate et citrate.

## Chapitre 3

Etude des propriétés physico-chimiques de ciments préparés à partir de mélanges  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O: effets de leur composition, de la pureté et de la granulométrie de la poudre de  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

## Chapitre 4

Etude de l'effet des ions sulfate, pyrophosphate et citrate sur les propriétés physico-chimiques des ciments préparés à partir de mélanges  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  -  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  -  $\text{H}_2\text{O}$ .

## Chapitre 5

Etude du vieillissement *in vitro* et *in vivo* de ciments préparés à partir de mélanges  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  -  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  -  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{H}_2\text{O}$ .

## Chapitre 6

### Conclusion

## 1.4. Bibliographie

- 1 Barenberg S:A, "Report of the Committee to Survey Needs and Opportunities for the Biomaterials Industry", MRS Bulletin, 16(9), 26-32, 1991.
- 2 Rejda B.V., "Tri-calcium Phosphate as a Bone Substitute", Journal of Bioengineering, 1, 93-97, 1977.
- 3 Akao M., Aoki K., Kato K., Sato A., "Dense polycrystalline  $\beta$ -tricalcium phosphate for prosthetic applications", Journal of Materials Science, 17, 343-346, 1982.
- 4 Jarcho M., Salisbury R.L., Thomas M.B., Doremus R.H., "Synthesis and fabrication of  $\beta$ -tricalcium phosphate (whitlockite) ceramics for potential prosthetic applications", Journal of Materials Science, 14, 142-150, 1979.
- 5 Thomas M.B., Doremus R.H., "Dense hydroxylapatite: fatigue and fracture strength after various treatments, from diametral tests", Journal of Materials Science, 15, 891-894, 1980.
- 6 Peelen J.G.J., Rejda B.V., De Groot K, "Preparation and Properties of Sintered Hydroxylapatite", Ceramurgia International, 4(2), 71-74, 1978.
- 7 Jarcho M., Kay J.F., Gumaer K.I., Doremus R.H., Drobeck H.P., "Tissue, cellular and subcellular events at a bone-ceramic hydroxylapatite interface", Journal of Bioengineering, 1, 79-92, 1977.
- 8 Brown W.E., Chow L.C., "Dental restorative cement pastes", U.S. Patent N°4518430, 1985.
- 9 Brown W.E., Chow L.C., "Combinations of sparingly soluble calcium phosphates in slurries and pastes as mineralizers and cements", U.S. Patent N°4612053, 1986.
- 10 Sugawara A., Chow L. C., Takagi S., Chohayeb H., "In vitro evaluation of the sealing ability of a calcium phosphate cement when used as a root canal sealer-filler", Journal of Endodontics, 16(4), 162-165, 1990.
- 11 Siew C., Chow L., O'Young A., Ts'sao N. K., Brown W., "Evaluation of the biocompatibility of a new calcium phosphate setting cement", Journal of Dental Research, 63, 200, Abstract N°270, 1984.
- 12 Hwang J.J.H., Siew C., Robinson P., Gruninger S. E., Chow L. C., Brown W. E., "Functional evaluation of a new calcium phosphate cement", Journal of dental research, 65, 195, 1986, Abstract 233.
- 13 Sugawara A., Kusama K., Nishimura S., Nishiyama M., Ohashi M., Moro I., Chow L. C., Takagi S., "Biocompatibility and osteoconductivity of calcium phosphate cement", Journal of Dental Research, 69, 313, Abstract 1628, 1990.
- 14 Xie L., Monroe E. A., "Calcium phosphate dental cements", Materials Research Society Symposium Proceedings, 179, 25-39, 1991.
- 15 Hanker J., Lupton C., Fredette S., Giammara B., Chow L., "Calcium binders for hydroxylapatite particles for bone repair", Journal of Dental Research, 66, 249, Abstract 1144, 1987.

- 16 Chohayeb A.A., Chow L.C., Tsaknis P.J., "Evaluation of a calcium phosphate as a root canal sealer-filler material", *Journal of Endodontics*, 13(8), 384-387, 1987.
- 17 Mirtchi A.A., Lemaître J., Terao N., "Calcium Phosphate Cements: Study of the  $\beta$ -Tricalcium Phosphate - Monocalcium Phosphate System", *Biomaterials* 10(September), 475-480, 1989.
- 18 Mirtchi A.A., Lemaître J., Munting E., "Calcium Phosphate Cements: Action of Setting Regulators on the Properties of the  $\beta$ -Tricalcium Phosphate - Monocalcium Phosphate Cements", *Biomaterials*, 10(November), 635-638, 1989.
- 19 Mirtchi A.A., Lemaître J., Munting E., "Microstructure and Strength Development in Calcium Phosphate Biocements", *Advanced Materials and Processes* 2, 797-802, 1990.
- 20 Munting E., Mirtchi A.A., Lemaître J., "Bone repair of defects filled with a phosphocalcic hydraulic cement: an *in vivo* study", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 4, 337-344, 1993.
- 21 Gerhart T.N., Miller R.L., Kleshinski J., Hayes W.C., "In vitro characterization and biomechanical optimization of a biodegradable particulate composite bone cement", *Journal of Biomedical Materials Research* 22, 1071-1082, 1988.
- 22 Carter D.R., Hayes W.C., "Bone Compressive Strength: The Influence of Density and Strain Rate", *Science*, 194, 1174-1176, 1976.
- 23 Lavernia C., Schoenung J.M., "Calcium Phosphate Ceramics as Bone Substitute", *Ceramic Bulletin*, 70(1), 95-100, 1991.
- 24 Hench L.L., Wilson J., "Bioceramics", *MRS Bulletin*, 16(9), 62-74, 1991.
- 25 Gerhart T.N., Wilson C.H., Stern S.H., "Biomechanical Optimization of a Model Particulate Composite for Orthopaedic Applications", *Journal of Orthopaedic Research*, 4, 76-85, 1986.
- 26 Nakajima H., Monma H., Hashimoto H., "Some Properties of  $\alpha$ -Tricalcium Phosphate-Tetracalcium Phosphate-Polycarboxylic Acid Complexes", *Gypsum & Lime*, 210, 301-306, 1987.
- 27 Oonishi H., Aoki H., Tsuji E., Mizukoshi T., "Biological and Physical Change of  $\alpha$ -TCP Bioactive Bone Cement Three Years after Implantation", ??
- 28 Matsuya Y., Antonucci J.M., Matsuya S., Takagi S., Chow L.C., "Polymeric Calcium Phosphate Cement Derived from Poly(Methyl Vinyl Ether Maleic Acid)", *Journal of Dental Research*, 71, 141, Abstracts N°281, 1992.
- 29 Venz S., Takagi S., Chow L.C., Bowen R.L., Johnston A.D., Dickens B., "Physical and Chemical Properties of Resin-Reinforced Calcium Phosphate Cements", *Journal of Dental Research*, 71, 141, Abstract N°282, 1992.
- 30 Dai K.R., Liu Y.K., Park J.B., Clark C.R., Nishiyama K., Zheng Z.K., "Bone-particle-impregnated bone cement: An *in vivo* weight-bearing study", *Journal of Biomedical Materials Research*, 25, 141-156, 1991.
- 31 Bonfield W., Grynpas M.D., Tully A.E., Bowman J., Abram J., "Hydroxyapatite reinforced polyethylene - a mechanically compatible implant material for bone replacement", *Biomaterials*, 2(july), 185-186, 1981.
- 32 Gerhart T.N., Renshaw A.A., Miller R.L., Noecker R.J., Hayes W.C., "In vivo histologic and biomechanical characterization of a biodegradable particulate composite bone cement", *Journal of Biomedical Materials Research*, 23, 1-16, 1989.
- 33 Morris L.M., Bajpai K., "Development of a resorbable tricalcium phosphate (TCP) amine antibiotic composite", in "Biomedical Materials and Devices", MRS, vol. 110, edited by J.S. Hanker and B.L. Giammara, 293-300, 1989.
- 34 Kokubo T., Yoshihara S., Nishimura N., Yamamuro T., Nakamura T., "Bioactive Bone Cement Based on  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  Glass", *Journal of the American Ceramic Society*, 74(7), 1739-1741, 1991.
- 35 Dreesman H., "Ubber Knochenplombierung", *Beitr. Klin. Chir.*, 9, 804, 1892.
- 36 Peltier L.F., "The use of plaster of Paris to fill defects in bone", *Clin. Orthop. Relat. Res.*, 21, 1-31, 1961.



- 37 Terry B.C., Baker R.D., Tucker M.R., Hanker J.S., "Alveolar ridge augmentation with composite implants of hydroxylapatite and plaster for correction of bony defects, deficiencies and related contour abnormalities", in "Biomedical materials and devices", Materials Research Society Symposium Proceedings, 110, 187-197, 1989.
- 38 Hanker J.S., Tucker M.R., Terry B.C., Carnevale R.A., Giammara B.L., "Composite plaster/hydroxylapatite implants for jaw bone restoration", Materials Research Society Symposium Proceedings, 55, 77-96, 1986.
- 39 Devine T.R., Johnson K.A., "Factors affecting initial strength performance of a hydroxylapatite-calcium sulfate hemihydrate composite", in "Biomedical materials and devices", Materials Research Society Symposium Proceedings, 110, 257-262, 1989.
- 40 Damien C.J., Parsons J.R., Benedict J.J., Weisman D.S., "Investigation of a hydroxyapatite and calcium sulfate composite supplemented with an osteoinductive factor", Journal of Biomedical Materials Research, 24, 639-654, 1990.
- 41 Parsons J.R., Ricci J.L., Alexander H., "Osteoconductive Composite Grouts for Orthopedic Use", Annals of the New York Academy of Sciences, 523, 190-207, 1988.
- 42 Hanker J.S., Terry B.C., Ambrose W.W., Lutpon C.R., "Plaster of Paris as a bioresorbable scaffold in implants for bone repair", U.S. Patent No 4'619'655, 1986.
- 43 Monma H., Ueno S., Tsutsumi M., "Effects of water-soluble additives on the properties of hardened apatite", Gypsum & Lime, 156, 6-11, 1978.
- 44 Monma H., Ueno S., Kanazawa T., "Properties of hydroxyapatite prepared by the hydrolysis of tricalcium phosphate", J. Chem. Tech. Biotechnol., 31, 15-24, 1981.
- 45 Monma H., Goto M., Kohmura T., "Effects of additives on hydration and hardening of tricalcium phosphate", Gypsum & Lime, 188, 11-16, 1984.
- 46 Nurse R.W., Welch J.H., Gutt W., "High-Temperature Phase Equilibria in the System Dicalcium Silicate-Tricalcium Phosphate", J. Chem. Soc., 1077, 1959.
- 47 Welch J.H., Gutt W., "High-Temperature Studies of the System Calcium Oxide-Phosphorus Pentoxide", J. Chem. Soc., 4442, 1961.
- 48 Fix W., Heymann H., Heinke R., "Subsolidus Relations in the System  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ", J. Amer. Cer. Soc., 52(6), 346-347, 1969.
- 49 Eanes E.D., "Thermochemical studies on amorphous calcium phosphate", Calcified Tissue Research, 5, 133-145, 1970.
- 50 Wallaëys R., "Contribution à l'étude des apatites phosphocalciques", Thèse N°350, Université de Paris, Masson et C<sup>ie</sup>, 1952.
- 51 Bredig M.A., Franck H.H., Földner H., "Beiträge zur Kenntnis der Kalk-Phosphorsäure-Verbindungen II", Ztschr. Elektrochem., 39(12), 959 - 969, 1933.
- 52 Tsukada N., Tshizaki T., Horie K., Yamazaki M., "Effect of hydroxyapatite on hydration and hardening of  $\alpha$ -TCP", Journal of Dental Research, 71, 539, Abstract 191, 1992.
- 53 Fang Y., Agrawal D.K., Roy D.M., Brown P.W., "Ultrasonically accelerated synthesis of hydroxyapatite", Journal of Materials Research, 7 [8], 2294-2298, 1992.
- 54 LeGeros R.Z., Chohayeb A., Schulman A., "Apatitic calcium phosphates: possible dental restorative materials", Journal of Dental Research, 61, 343, 1982.
- 55 Brown W.E. and Chow L. C., "A new calcium phosphate setting cement", Journal of Dental Research, 62, 672, Abstract 207, 1983.
- 56 Brown W.E., Chow L.C., "A new-calcium phosphate, water-setting cement", in Cements Research Progress-1986, 351-379, P.W. Brown, Ed., American Ceramic Society, Westerville, OH (1987).
- 57 Brown P.W., Hocker N., Hoyle S., "Variations in solution chemistry during the low temperature formation of hydroxyapatite", Journal of the American Ceramic Society, 74[8], 1848-1854, 1991.

- 58 Brown P.W., Fulmer M., "Kinetics of hydroxyapatite formation at low temperature", *Journal of the American Ceramic Society*, 74[5], 934-940, 1991.
- 59 Chow L.C., Takagi S., Costantino P. D., Friedman C. D., "Self-setting calcium phosphate cements", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 179, 3-24, 1991.
- 60 Lu J.H., Siew C., Robinson P.J., "New attachment following the use of a novel calcium phosphate system", 67, 352, Abstract 1913, 1988.
- 61 Liu S.-T., Chung H.H., "Resorbable bioactive calcium phosphate cement", U.S. Patent, N°5149368, 1992.
- 62 Mirtchi A.A., Lemaître J., Munting E., "Calcium phosphate cements: study of the  $\beta$ -tricalcium phosphate-dicalcium phosphate-calcite cements", *Biomaterials*, 11 (March), 83-88, 1990.
- 63 Mirtchi A.A., Lemaître J., Munting E., "Calcium phosphate cements: effects of fluorides on the setting and hardening of  $\beta$ -tricalcium phosphate-dicalcium phosphate-calcite cements", *Biomaterials*, 12 (July), 505-510, 1991.
- 64 Monma H., "Hydration and hardening of brushite and monetite", *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, 95, 259, 1987.
- 65 Monma H., Kawasaki T., Takahashi S., "Hydraulicity of the Dicalcium Phosphate-Calcium Carbonate Mixture and Properties of the Resulting Porous Apatite", *Nippon Yaramishikusa*, 96(2), 217-220, 1988.
- 66 Constantz B.R., "In situ calcium phosphate minerals-method and composition", U.S. Patent, N°4'880'610, 1989.
- 67 Constantz B.R., Barr B., McVicker K., "Intimate mixture of calcium and phosphate sources as precursors to hydroxyapatite", U.S. Patent, N°5'053'212, 1991.

## Chapitre 2

**Aspects chimiques et cinétiques de la prise de ciments du système  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  en présence d'ions sulfate, pyrophosphate et citrate.****2.0. Résumé**

Ce chapitre a pour objectif de déterminer les mécanismes d'action du sulfate de calcium hémihydraté (CSH;  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ), du gypse (CSD;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et du pyrophosphate de calcium (CPP;  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) sur les ciments  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  -  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  -  $\text{H}_2\text{O}$ . En préliminaire, il a été supposé que l'effet de CSH, CSD et CPP provenait des ions sulfate et pyrophosphate, et que le phosphate monocalcique monhydraté (MCPM;  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) pouvait être remplacé par un mélange de phosphate tricalcique  $\beta$  ( $\beta$ -TCP;  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) et d'acide phosphorique. Dans cette perspective, des études sur la cinétique de dissolution de  $\beta$ -TCP et sur la cinétique de croissance du produit de la réaction de prise, à savoir le phosphate dicalcique dihydraté (DCPD;  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ont été effectuées. Ces essais ont été complétés par une étude de la solubilité de  $\beta$ -TCP et de DCPD dans le système  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$ .

Nos essais montrent que la vitesse initiale de dissolution de  $\beta$ -TCP dépend du pH de la solution et de la saturation initiale en  $\beta$ -TCP. A saturation nulle, la vitesse de dissolution initiale de  $\beta$ -TCP est *grosso modo* proportionnelle à la concentration en ions hydronium dans la solution. La réaction est donc limitée par la diffusion des ions  $\text{H}^+$ . A pH constant, la vitesse de dissolution initiale varie en fonction de la saturation selon une loi de type "polygermination en surface", loi décrivant généralement la dissolution de l'hydroxyapatite (HAP;  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ). Pour expliquer ces résultats, la vitesse de dissolution est supposée être limitée par une réaction de surface nécessitant la présence d'ions hydronium.

L'analyse des essais de croissance de DCPD montrent qu'après une période initiale de stabilisation, la vitesse de croissance de DCPD est décrite par une loi parabolique de type "croissance en spirale", en accord avec les observations précédemment faites dans la littérature.

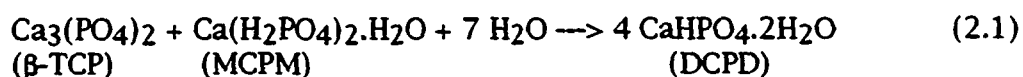
Concernant l'effet des additifs, les ions sulfates augmentent légèrement la vitesse de dissolution de  $\beta$ -TCP, alors que les deux autres ions la diminuent. Par contre, l'effet de ces trois ions sur la cinétique de croissance de DCPD est similaire, car tous trois inhibent fortement cette réaction. La présence d'une concentration de 1 mM en ions pyrophosphate inhibent même totalement la croissance cristalline de DCPD. L'efficacité de ces ions est dans l'ordre: pyrophosphate > citrate > sulfate. Les études de solubilité montrent que les ions sulfate ne modifient pas la solubilité de  $\beta$ -TCP et de DCPD dans la plage de pH impliquée lors de la prise des ciments du système  $\beta$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$ . L'allongement du temps de prise des ciments composés de mélanges  $\beta$ -TCP -  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  en présence de CSH, de CSD et de CPP est donc interprété comme étant dû à l'inhibition de la croissance des cristaux de DCPD par les ions sulfate et pyrophosphate.

En conclusion, ces études montrent que l'effet de CSH, CSD et CPP sur les ciments  $\beta$ -TCP -  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  provient probablement de l'inhibition de la croissance cristalline de DCPD par les ions sulfate et pyrophosphate. Elles suggèrent également que tous les inhibiteurs de la croissance de

cristaux de DCPD peuvent agir comme retardateurs de la prise des ciments dont DCPD est le produit de réaction tels que les mélanges  $\beta$ -TCP -  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\beta$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 2.1. Introduction

Mirtchi et al.<sup>1-3</sup> ont présenté récemment plusieurs études sur un nouveau ciment à base de phosphate de calcium potentiellement utilisable comme matériau de comblement osseux en chirurgie dentaire et orthopédique. Ce ciment est composé de  $\beta$ -TCP, de MCPM et d'eau. Le  $\beta$ -TCP et le MCPM se dissolvent et précipitent sous forme de DCPD. La réaction de prise du ciment s'écrit:



Ce ciment a une résistance et un temps de prise trop faibles pour être utilisable par des praticiens. Dans cette perspective, Mirtchi et al. ont montré que l'ajout de sulfate de CSH, de CSD, et de CPP provoquait une augmentation du temps de prise de ce ciment<sup>2</sup>. Ces auteurs n'ont pas donné d'explications sur le mode d'action de ces trois composés, cependant, il est probable qu'ils agissent par l'intermédiaire des ions sulfate et pyrophosphate, et cela, même si le CPP est très faiblement soluble<sup>23</sup>. Les ions pyrophosphate sont en effet connus comme étant de forts inhibiteurs de la dissolution de HAP<sup>6,10</sup> et de la croissance des orthophosphates de calcium<sup>15</sup>, tels que le HAP<sup>16,17</sup>, le phosphate octocalcique (= OCP;  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$ )<sup>16,18</sup>, et le DCPD<sup>19</sup>.

La solubilité de MCPM est nettement supérieure à celle de  $\beta$ -TCP<sup>23</sup>. On peut donc supposer que la cinétique de dissolution de MCPM n'influence pas la prise des ciments. Cette dernière ne dépend alors que des réactions de dissolution de  $\beta$ -TCP, de germination et de croissance de DCPD. De ce fait, les ions sulfate et pyrophosphate peuvent agir en diminuant la vitesse de l'une ou l'autre de ces trois réactions (1) par adsorption des ions sur les sites de dissolution, (2) en diminuant la solubilité du  $\beta$ -TCP, (3) en augmentant l'énergie interfaciale entre le DCPD et la solution, (4) en augmentant la solubilité de DCPD, ou (5) par adsorption des ions sur les sites de croissance de DCPD.

Aucune étude n'a été consacrée à l'effet des ions sulfate sur la cinétique de dissolution ou de croissance des orthophosphates de calcium. Les cinq modes d'action sont donc à considérer. Ce n'est par contre pas le cas des ions pyrophosphates. Comme relevé ci-dessus, ce sont de forts inhibiteurs de la croissance des phosphates de calcium<sup>15-19</sup>. Les ions pyrophosphate agissent déjà à des concentrations très faibles: lors de leur étude sur la croissance de DCPD, Marshall et Nancollas<sup>19</sup> ont montré que le pyrophosphate de sodium a déjà une influence à une concentration de  $10^{-7}$  M, soit à une concentration  $10^3$  et  $10^5$  fois plus petite que celle des ions phosphates et calcium respectivement. Les ions pyrophosphates inhibent la croissance des cristaux en s'adsorbant préférentiellement sur les sites de croissance selon un isotherme de Langmuir. Concernant l'effet des ions pyrophosphate sur la dissolution des phosphates de calcium, très peu d'études existent. Deux études sur la dissolution de HAP montrent que les ions pyrophosphate diminuent la vitesse de dissolution de HAP<sup>6,10</sup>. Ces différentes études laissent donc penser que les ions pyrophosphates agissent

non seulement sur la croissance de DCPD, mais également sur la dissolution de  $\beta$ -TCP.

Dans le but de démontrer cette hypothèse et de déterminer l'effet des ions sulfate sur la prise des ciments, des études sur la cinétique de dissolution de  $\beta$ -TCP et la cinétique de croissance de DCPD sont effectuées. L'influence des ions sulfate est comparée à celle des ions pyrophosphate et des ions citrate. Tout comme les ions pyrophosphates<sup>20</sup>, les ions citrate sont présents dans les os humains<sup>21</sup>, et ont une action inhibitrice sur la croissance de HAP<sup>17,22</sup> et de OCP<sup>18,22</sup>. Leur efficacité en tant qu'inhibiteur de croissance semble toutefois plus faible que celle des ions pyrophosphate<sup>17</sup>. Ces études sont complétées par des calculs de solubilité dans le système  $\beta$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$ . Ils ont pour objectif de déterminer la solubilité de  $\beta$ -TCP et de DCPD en présence de ions sulfate, et de mieux comprendre les mécanismes de prise de ciments préparés à partir de mélanges  $\beta$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$ . La différence de ce ciment avec celui à base de  $\beta$ -TCP - MCPM -  $\text{H}_2\text{O}$  est que le MCPM a été remplacé par un mélange de  $\beta$ -TCP et d'acide phosphorique. Ce ciment est supposé donner de meilleurs résultats, car il est plus homogène.

En complément à ces études, une attention particulière a été portée à la cinétique de dissolution de  $\beta$ -TCP. En effet, bien qu'il existe de très nombreuses études sur les phosphates de calcium tels que HAP<sup>4-10</sup>, OCP<sup>11,12</sup> ou DCPD<sup>12-14</sup>, il n'existe pas à notre connaissance d'étude sur la cinétique de dissolution de  $\beta$ -TCP.

## 2.2. Partie théorique

### 2.2.1. Rappel

La force ionique  $\mu$  d'une solution dépend de la concentration  $C$  et de la charge  $z$  des ions en solution.  $\mu$  est défini par la relation suivante<sup>23</sup>:

$$\mu = 1/2 \sum C_i z_i^2 \quad (2.2)$$

L'indice  $i$  dans la relation (2.2) se réfère à l'espèce ionique  $i$ .

Généralement, lorsque la force ionique augmente, les ions de charge opposée interagissent de telle sorte que leur concentration "effective" diminue. Cette concentration "effective" est appelée "activité", et est définie par la relation (2.3).

$$a_i = C_i \gamma_i \quad (2.3)$$

où  $a_i$  et  $\gamma_i$  sont respectivement l'activité et le coefficient d'activité du ion  $i$ . Le coefficient d'activité est calculé avec la relation de Debye-Hückel<sup>23</sup> valable pour une force ionique inférieure à 0.2 M.

$$-\log(\gamma_i) = A(T) z_i^2 \mu^{1/2} / [1 + B(T) d_i \mu^{1/2}] \quad (2.4)$$

où:

- $A(T) = 0.509$  (à 25°C)<sup>23</sup>
- $B(T) = 0.328 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$  (à 25°C)<sup>23</sup>
- $d_i =$  diamètre hydraté de l'ion  $i$ .

La constante d'équilibre de la réaction  $eE + fF \rightleftharpoons hH + lL$  est définie par:

$$K = (a_H)^h (a_L)^l / (a_E)^e (a_F)^f \quad (2.5)$$

où  $e$ ,  $f$ ,  $h$  et  $l$  sont les coefficients stoechiométriques des ions  $E$ ,  $F$ ,  $H$  et  $L$ .

La balance ionique  $B$  d'une solution quantifie la charge électrique de la solution. Elle est calculée avec l'équation (2.6).

$$B = \sum C_i z_i \quad (2.6)$$

### 2.2.2. Etudes de solubilité

Les études de solubilité ont été utilisées pour calculer les isothermes de solubilité de divers phosphates et sulfates de calcium, et pour analyser les résultats des essais de dissolution de  $\beta$ -TCP et de croissance de DCPD. Le calcul des isothermes de solubilité a été fait dans le système  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . Ce système a été étendu au système  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  pour pouvoir analyser les essais de dissolution de  $\beta$ -TCP et de croissance de DCPD. En effet, dans ces deux cas, la force ionique initiale de la solution a été ajustée avec du nitrate de sodium. D'autre part, de l'acide nitrique et de la soude ont été utilisées pour garder le pH constant lors de la dissolution de  $\beta$ -TCP et de la croissance de DCPD.

Les équilibres considérés dans nos calculs, ainsi que leurs constantes sont donnés dans les tableaux 2.1 et 2.2. Il a été supposé qu'aucune réaction impliquant des carbonates n'avait lieu, les travaux de Vereecke et Lemaitre<sup>24</sup> ayant montré que leur influence devenait importante qu'à un pH supérieur à 7.

**Tableau 2.1:** Constantes d'équilibre de réactions en solution dans le système  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  à 25°C.

Réaction	log K	Réf.	Equili.
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{CaH}_2\text{PO}_4^+$	0.70	25	2.7
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{CaHPO}_4^\circ + \text{H}^+$	-4.80	25	2.8
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{CaPO}_4^- + 2\text{H}^+$	-13.10	26	2.9
$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{PO}_4^\circ$	2.15	27	2.10
$\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	-7.20	27	2.11
$\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+$	-19.55	23	2.12
$2\text{H}_2\text{PO}_4^- = (\text{H}_2\text{PO}_4)_2^{2-}$	-0.60	28	2.13
$\text{H}_2\text{O} = \text{OH}^- + \text{H}^+$	-13.99	29	2.14
$\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$	1.98	23	2.15
$\text{HSO}_4^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	-1.98	23	2.16
$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CaSO}_4^\circ$	2.31	30	2.17

**Tableau 2.2:** Constantes de solubilité des phosphates de calcium et du sulfate de calcium dihydraté à 25°C.

Phase	Réaction	log K	Réf.	Equili.
MCPM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	-1.15	23	2.18
DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0.61	25	2.19
DCP	$\text{CaHPO}_4 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	0.30	31	2.20
$\beta$ -TCP	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}^+ = 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	10.18	32	2.21
$\alpha$ -TCP	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}^+ = 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	13.61	23	2.22
HAP	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 7\text{H}^+ = 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	14.46	23	2.23
CSH	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	-3.73	30	2.24
CSD	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4.64	23	2.25

Le diamètre effectif des ions hydratés est donné dans le tableau 2.3 ci-dessous:

**Tableau 2.3:** Diamètre effectif des ions hydratés. Le diamètre effectif de  $\text{HSO}_4^-$  a été fixé à 0.50 nm par analogie avec le ion  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Espèce	d (nm)	Réf.
$\text{Ca}^{2+}$	0.60	33
$\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$	0.54	34
$\text{CaPO}_4^-$	0.40	34
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	0.40	33
$\text{HPO}_4^{2-}$	0.40	33
$\text{PO}_4^{3-}$	0.40	33
$(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^{2-}$	0.40	23
$\text{OH}^-$	0.35	33
$\text{H}^+$	0.90	33
$\text{NO}_3^-$	0.30	33
$\text{HSO}_4^-$	0.50	-
$\text{SO}_4^{2-}$	0.50	30
$\text{Na}^+$	0.40	30

Le calcul exact des solubilités conduit à des équations d'ordre élevé. Les coefficients d'activité dépendent de la force ionique, qui dépend des concentrations à l'équilibre, et donc indirectement des coefficients d'activité. Pour simplifier les calculs, une méthode itérative a été adoptée. La force ionique est initialement imposée. Les coefficients d'activité et les concentrations à l'équilibre sont calculés. Ces valeurs permettent de calculer la force ionique, qui permet elle-même de recalculer les coefficients d'activité et les concentrations à l'équilibre. La force ionique est itérée jusqu'à ce que sa valeur varie de moins de 0.01% entre deux itérations successives.

Toutes les équations se rapportant aux équilibres 7 à 25 peuvent être ramenées à des équations d'au plus 6 inconnues, à savoir les activités en  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ . Les conditions permettant de calculer les activités sont décrites plus en détail en annexe pour chaque cas considéré.

### 2.2.3. Etude de la dissolution de $\beta$ -TCP

Il n'existe pas à notre connaissance d'étude sur la cinétique de dissolution de  $\beta$ -TCP. De ce fait, les données expérimentales obtenues dans ce chapitre vont être interprétées selon les trois lois typiques décrivant la dissolution de phosphates de calcium. Il s'agit d'une loi linéaire, d'une loi parabolique et d'une loi exponentielle dont les équations s'écrivent:

$$J = k_1 S_a(1-STCP) \quad (2.26)$$

$$J = k_2 S_a (1-STCP)^2 \quad (2.27)$$

$$J = k_3 S_a (1-STCP)^{2/3}(-\ln STCP)^{1/6} \exp[k_4/(\ln STCP)] \quad (2.28)$$

où  $J$  est la vitesse de dissolution ( $[J] = \text{mol/s}$ );  $STCP$  est la saturation de la solution vis-à-vis du  $\beta$ -TCP définie par:  $STCP = a_{TCP}/a_{s,TCP} \equiv C_{TCP}/C_{s,TCP}$ ;  $a$  = activité moyenne,  $C$  = concentration; l'indice "s" indique l'équilibre de solubilité.  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  et  $k_4$  sont des constantes de proportionnalité;  $S_a$  est l'aire de solide en contact avec la solution. Ces trois sortes de cinétique sont expliquées par des réactions limitées par des phénomènes de (1) transport ou adsorption, (2) décroissance en spirale, et (3) polygermination en surface.

#### 2.2.3.1. Transport ou adsorption

Le transport des réactifs se produit soit par diffusion (dans un milieu non-agité), soit par convection-diffusion. Dans ces deux cas, la vitesse de dissolution est exprimée par l'équation de Fick (2.29).

$$J = D S_a C_{s,TCP} (1 - STCP)/\delta \quad (2.29)$$

Dans cette équation,  $D$  est le coefficient de diffusion ( $[D] = \text{m}^2/\text{s}$ ), et  $\delta$  est l'épaisseur de la couche de diffusion. La vitesse de dissolution est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta$ . Cette épaisseur dépend du type et de l'intensité de l'agitation. Si la taille des particules est plus petite que  $\delta$ , la vitesse de dissolution ne dépend plus de la vitesse d'agitation, car  $\delta = r$ . Cette taille est d'environ 5 à 10  $\mu\text{m}$ <sup>4,35</sup>. Nielsen<sup>36</sup> a montré que le rayon critique des particules vaut:

$$r_c = (9 D \eta / 2 a_a \Delta \rho)^{1/3} \quad (2.30)$$

Dans la formule (2.30),  $\eta$  est la viscosité de la solution,  $a_a$  est l'accélération subie par les particules, et  $\Delta \rho$  est la valeur absolue de la différence de densité entre la particule et la solution. Pour une solution non agitée ou faiblement agitée, l'accélération est égale à l'accélération de la gravité. Le coefficient de diffusion est égal au coefficient de diffusion de l'ion considéré. Il est généralement calculé selon la formule de Stokes-Einstein<sup>37</sup>:

$$D = k_B T / 2 \pi d \eta \quad (2.31)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température, et  $d$  est le diamètre de l'ion considéré à l'état hydraté. Pour un composé ionique binaire, le coefficient de diffusion des deux ions n'est généralement pas identique. Cependant, à cause du principe d'électronégativité, la concentration des deux ions dans la solution doit être égale en chaque point, ce qui implique que la vitesse de migration des deux ions est égale. Les ions diffusent alors comme un seul constituant dont le coefficient de diffusion est égal à la moyenne har-



monique des coefficients de diffusion des deux ions<sup>38</sup>:

$$D(E_e F_f) = (e+f) D_E D_F / (e D_E + f D_F) \quad (2.32)$$

Dans cette équation,  $D_E$  et  $D_F$  sont les coefficients de diffusion des deux ions du composé  $E_e F_f$ . "e" et "f" sont les coefficients stoechiométriques des ions E et F. Dans un électrolyte contenant plus que deux sortes de ions qui diffusent, la plus mobile des deux espèces ioniques de même charge migre plus rapidement que l'autre. Dans ces conditions, il n'est pas possible de définir l'électrolyte par un coefficient de diffusion unique. Des méthodes d'approximations du coefficient de diffusion global existent, mais, compte tenu des très nombreuses sources d'erreur et d'incertitudes dans les essais de dissolution ou de croissance (on suppose par exemple que les particules sont sphériques), on peut supposer que les ions de masse moléculaire inférieure à 1000 ont un coefficient de diffusion de  $D = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ , excepté pour  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  qui diffusent respectivement 10 et 5 fois plus vite. L'utilisation de cette valeur de  $D = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  dans la formule (2.30) permet le calcul du rayon critique:

$$r_c = (9 D \eta / 2 a_a \Delta p)^{1/3} = (9 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-3} / 2 \cdot 9.81 \cdot 2070)^{1/3} = 6.1 \text{ } \mu\text{m}$$

En supposant que la taille des particules est inférieure au rayon critique, et en divisant les deux côtés de l'équation (2.29) par la surface  $S_a$  pour obtenir une densité de flux de dissolution  $j$  (dimension:  $\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$ ), (2.29) s'écrit:

$$j = (D C_{s,\text{TCP}}/r) (1 - S_{\text{TCP}}) \quad (2.33)$$

où  $r$  est le rayon de la particule de  $\beta$ -TCP au temps  $t$ . Si  $r_0$  est le rayon initial de la particule de  $\beta$ -TCP, (2.33) devient:

$$j = j_0 (r_0/r) (1 - S_{\text{TCP}}) \quad (2.34)$$

où:

$$j_0 = D C_{s,\text{TCP}}/r_0 \quad (2.35)$$

$j_0$  correspond au flux de dissolution initial à saturation nulle. En supposant que le rayon de la particule de  $\beta$ -TCP varie de manière isotrope, l'équation (2.34) s'écrit finalement:

$$j = j_0 (m_0/m)^{1/3} (1 - S_{\text{TCP}}) \quad (2.36)$$

où " $m_0$ " et " $m$ " sont, respectivement, la masse initiale et la masse au temps  $t$  de  $\beta$ -TCP. Selon cette équation, le flux de dissolution devrait augmenter lorsque la saturation est constante.

Lorsque la poudre de  $\beta$ -TCP est polydispersée, les rayons  $r_0$  et  $r$  ne sont pas uniques. En supposant que la distribution de taille est formée de  $n$  intervalles, l'équation (2.33) peut s'écrire:

$$j = \sum (\Phi_i D C_{s,\text{TCP}}/r_i) (1 - S_{\text{TCP}}) \quad (2.37)$$

Dans l'équation (2.37),  $r_i$  est le rayon moyen des particules dans l'intervalle de taille  $i$ , dont la fraction surfacique est  $\Phi_i$ .

En introduisant le rayon initial  $r_{0,i}$  de la particule dans l'intervalle  $i$ , l'équation (2.37) devient analogue à (2.34):

$$j = \sum j_{0,i} (r_{0,i}/r_i) (1 - \text{STCP}) \quad (2.38)$$

où  $j_{0,i} = (\Phi_i D C_{s,\text{TCP}}/r_{0,i})$ . Au début de la dissolution, lorsque  $r_{0,i} = r_i$ , l'équation (2.37) peut s'écrire:

$$j_0^* = j_0 (1 - \text{STCP}) = (D C_{s,\text{TCP}}/r^*) (1 - \text{STCP}) \quad (2.39)$$

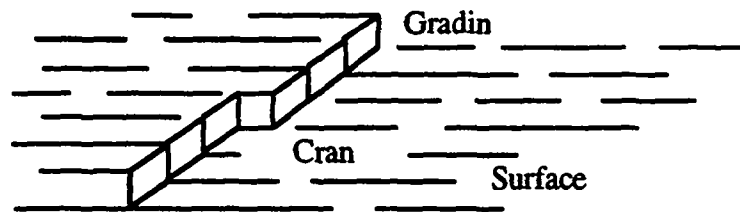
Dans l'équation (2.39),  $j_0^*$  est le flux de dissolution initial à saturation non nulle, et  $r^*$  est égal à  $\sum (\Phi_i/r_{0,i})$ .

### 2.2.3.2. Dissolution en spirale

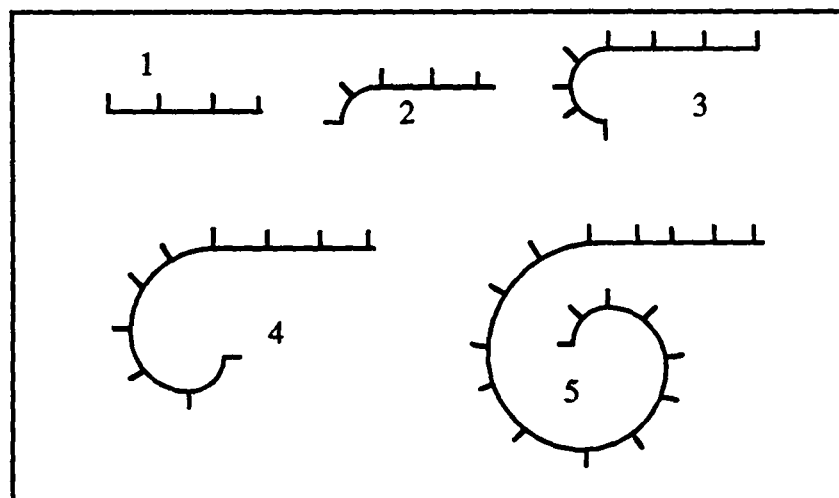
Les modèles qui décrivent des dissolutions contrôlées par la surface supposent que la réaction de dissolution est limitée par la vitesse de détachement des ions aux gradins de la surface cristalline (v. fig. 2.1). Dans ce modèle, il est supposé que les gradins sont dus à la présence de dislocations vis. Considérons une telle dislocation. L'arrachage d'atomes du gradin créé par la dislocation est en moyenne identique en tout point de ce gradin. La vitesse angulaire de ce gradin est alors d'autant plus grande que le point considéré est proche du centre de la dislocation. Par conséquent, la dissolution produit une attaque de la surface en forme de spirale (v. fig. 2.2). En s'inspirant de la théorie de Burton, Cabrera et Frank<sup>39</sup> sur la croissance cristalline, Christoffersen et Christoffersen<sup>13</sup> ont déduit l'équation (2.40) décrivant la vitesse de dissolution cristalline (identique à (2.27)):

$$J = k S_a (1 - \text{STCP})^{1/2} \ln(\text{STCP}) \cong k S_a (1 - \text{STCP})^2 \quad (2.40)$$

où  $k$  est une constante de proportionnalité. Ce mécanisme décrit généralement la dissolution de DCPD<sup>9,13,14,40</sup> et de OCP<sup>9</sup>.



**Figure 2.1:** Schéma de la surface d'un cristal avec la présence d'un cran dans un gradin.



**Figure 2.2:** Dissolution d'une face cristalline par un mécanisme de dissolution en spirale: évolution du gradin créé par l'arrivée d'une dislocation vis à la surface du cristal (le point central correspond au centre de la dislocation vis; le haut du gradin est représenté par les petits traits; le plan de la feuille est la surface cristalline).

#### 2.2.3.3. Polygermination en surface

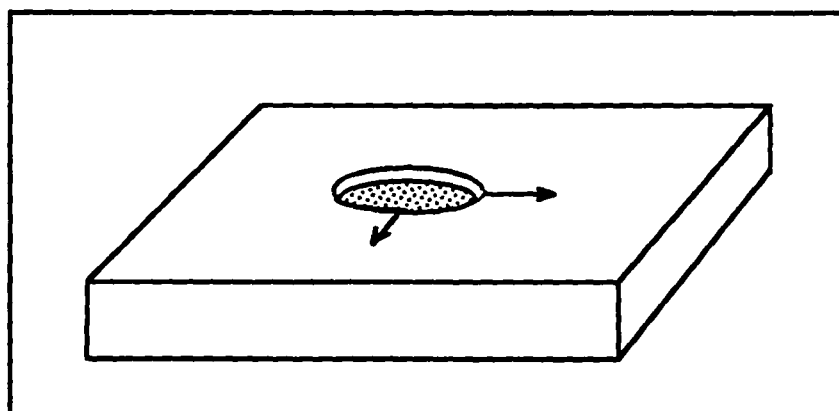
Ce modèle suppose que les imperfections cristallines proviennent de la germination de gradins à la surface des cristaux (v. fig. 2.2). En supposant qu'il y a polygermination de ces gradins, et en s'inspirant des travaux de Hillig<sup>41</sup>, Christoffersen et Christoffersen<sup>5</sup> ont déduit l'équation (2.41) décrivant la vitesse de dissolution cristalline (identique à (2.28)).

$$J = k_3 S_a (1-STCP)^{2/3} (-\ln STCP)^{1/6} \exp[k_4 / (\ln STCP)] \quad (2.41)$$

Cette équation peut également s'écrire:

$$j = j_0 (1-STCP)^{2/3} (-\ln STCP)^{1/6} \exp[k_4 / (\ln STCP)] \quad (2.42)$$

Cette équation s'applique habituellement à la dissolution d'hydroxyapatite<sup>4-9</sup> et d'émail<sup>42</sup>.



**Figure 2.3:** Dissolution d'une face cristalline par un mécanisme de germination en surface. Le trou s'agrandit dans le plan de la face cristalline.

#### 2.2.4. Etude de la croissance de DCPD

Le DCPD joue un rôle important en biologie<sup>43-45</sup> et comme engrais<sup>46-49</sup>. Le DCPD apparaît notamment dans les caries dentaires<sup>43,44</sup>, dans les calculs rénaux<sup>45</sup>, et précipite dans les sols après épandage de tablettes de superphosphates (MCPM)<sup>46-48</sup>. La précipitation de DCPD a donc été abondamment étudiée<sup>14,19,46-58</sup>. Cependant, seul un petit nombre de ces études se sont intéressées plus spécifiquement au phénomène de croissance de DCPD<sup>14,19,50-54</sup>.

Selon Marshall et Nancollas<sup>19</sup>, la vitesse de croissance des cristaux de DCPD est proportionnelle à la différence entre le produit ionique ( $IP = (Ca^{2+})(H_2PO_4^-)$ ) et le produit de solubilité ( $K_{sp}$ ).

$$j = k' (IP - K_{sp}) \quad (2.43)$$

Nancollas et Wefel<sup>50</sup> ont observé que la vitesse de croissance est plutôt proportionnelle au carré de la quantité de DCPD devant précipiter pour atteindre l'équilibre ( $= N$ ;  $N$  exprimé en mol/l).

$$j = k'' a_n N^2 \quad (2.44)$$

Dans l'équation (2.44),  $a_n$  est une grandeur proportionnelle au nombre total de sites de croissance disponibles à la surface des germes. Une expression similaire a été utilisée par Füredi-Milhofer et al.<sup>53</sup>; la vitesse de croissance est proportionnelle au cube de la différence entre la concentration de l'espèce en solution  $[CaHPO_4]_t$  au temps  $t$  (indice "t") et à la limite de saturation (indice "s").

$$j = k ([CaHPO_4]_t - [CaHPO_4]_s)^3 \quad (2.45)$$

Salimi et al.<sup>52</sup>, et Hohl et al.<sup>54</sup> ont utilisé une expression légèrement différente dérivée par Koutsoukos et al.<sup>59</sup>.

$$j = k a_n (IP^{1/2} - K_{sp}^{1/2})^\alpha \quad (2.46)$$

où " $\alpha$ " est l'ordre de la réaction. Cette expression décrit la croissance de sels peu solubles de composition ( $E_e F_f$ ) lorsque les activités en solution ont la même stoechiométrie que celle du solide. Hohl et al.<sup>54</sup> ont obtenu un ordre de réaction de 2. Ce résultat est en accord avec les résultats de Marshall et Nancollas<sup>19</sup>, et a par la suite été confirmé par Christoffersen et Christoffersen<sup>13,14</sup>. Ces deux auteurs ont utilisé l'expression dérivée par Burton, Cabrera et Frank<sup>39</sup> valable pour la croissance cristalline à faible saturation (équation (2.47)) auquel ils ont ajouté un terme ( $= S_{DCPD}^{1/2}$ ) qui tient compte de la variation de la densité de crans suivant la saturation de la solution vis-à-vis du DCPD (v. fig. 2.1)<sup>35</sup>. Ils obtiennent l'expression (2.48).

$$j = k (S_{DCPD} - 1) \ln(S_{DCPD}) \equiv k (S_{DCPD} - 1)^2 \quad (2.47)$$

$$j = k S_{DCPD}^{1/2} (S_{DCPD} - 1) \ln(S_{DCPD}) \quad (2.48)$$

Lorsque la saturation est faible ( $S_{DCPD} < 10$ ), l'expression (2.48) est environ égale à l'expression (2.47) avec un ordre de réaction de 2:

$$j = k S_{DCPD}^{1/2} (S_{DCPD} - 1) \ln(S_{DCPD}) \approx k (S_{DCPD} - 1)^2 \quad (2.49)$$

En conclusion, même si les expressions analytiques décrivant la croissance cristalline de DCPD varient d'un auteur à l'autre, toutes les équations représentent *grosso modo* des fonctions paraboliques.

## 2.3. Partie expérimentale

### 2.3.1. Etude de la dissolution de $\beta$ -TCP

#### 2.3.1.1. Réactifs

$\text{NaNO}_3$  pour analyse (Fluka, art. 71758, lots 303063/1 290, 317448/1 792).  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  pour analyse (Merck, art. 6648, lot 510TA788548).  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  pour analyse (Fluka, art. 71496, lot 313931/1 292).  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  pour analyse (Fluka, art. 21194, lot 287729/1 992).  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  pour analyse (Fluka, art. 71920, lot 307871/1 592).  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pour analyse (Merck, art. 6448.0500, lot 121 A586248). Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau déminéralisée et bouillie. Elles ont été ajustées à une force ionique initiale de 0.1 M. Comme les quantités de  $\beta$ -TCP ajoutées sont faibles (au maximum 0.2 g/l), la force ionique ne varie que de quelques pourcents. Les solutions saturées en ions calcium et phosphate contiennent un rapport molaire Ca/P de 1.50. Les solutions d'acide nitrique ont été préparées à partir d'acide nitrique fumant (Merck, art. 455), et titrées avec des solutions de soude. Les solutions de calibration de l'électrode à pH sont deux électrolytes (Merck: art. 9433, lot 09058969, pH =  $2.00 \pm 0.02$  et art. 9439, lot 08546715, pH =  $7.00 \pm 0.02$ ). L'électrolyte suivant (Merck, art. 9475, lot 98154754, pH =  $4.00 \pm 0.02$ ) est utilisé comme solution de contrôle.

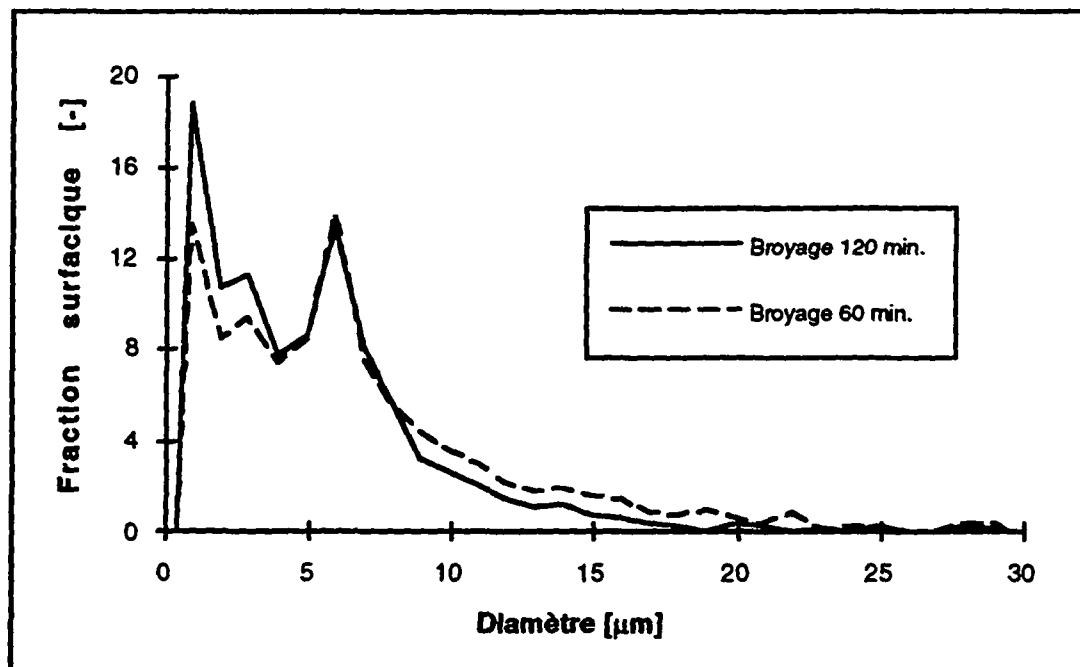
Les deux poudres de  $\beta$ -TCP ont été préparées à partir d'un mélange équimolaire d'une poudre de DCP (Merck; art. 2144, lot 535k973044) et de HAP (Bioland; Toulouse, France). Le mélange des deux poudres a été effectué à l'aide d'un mélangeur Turbula pendant 30 minutes à 42 RPM dans un récipient en PEBD d'un litre contenant 10 billes d'alumine (35 g au total). Ce mélange a d'abord été calciné sous air à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 1 heure. Puis, une fois broyée à la main dans un mortier en porcelaine et tamisée à  $160 \mu\text{m}$ , la poudre a été calcinée sous air à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 10 heures. La poudre a ensuite été broyée à la main jusqu'à ce que tout passe le tamis  $100 \mu\text{m}$ , puis avec un broyeur à pilon Fritsch "Pulverisette 2". Ce broyage a été fait avec un mortier et un pilon en alumine dans de l'isopropanol ajouté à raison de 40 ml pour 20 g. Il a duré 60 minutes pour 80% de la poudre, et 120 minutes pour les 20% restant. Le broyage a ensuite été suivi d'un recuit de stabilisation à  $800^\circ\text{C}$  pendant 1 heure. Les deux poudres ainsi obtenues ont donc deux granulométries différentes (v. fig. 2.4). Plus le broyage est long, plus le nombre de fines particules augmente. Les deux poudres sont dans les deux cas parfaitement cristallisées et parfaitement pures, tout au moins dans les limites de résolution de l'appareil (v. fig. 2.5). Leurs surfaces spécifiques sont, respectivement, de  $0.371 \pm 0.018 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $0.500 \pm 0.016 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### 2.3.1.2. Caractérisations

Les mesures de distribution de tailles de particules ont été effectuées à l'aide d'un analyseur de taille de particules Horiba "Capa 700". Cet appareil fait des mesures optiques de sédimentation par centrifugation. Le liquide de dispersion utilisé est l'éthylène glycol. Le diamètre moyen en surface des trois distributions de tailles de particules des deux poudres de  $\beta$ -TCP sont données dans le tableau 2.4. Les surfaces spécifiques calculées d'après les distributions de taille des particules sont inférieures à celles mesurées par adsorption d'azote. Cela signifie que les particules ne sont pas parfaitement sphériques. La différence entre les deux valeurs reste tout de même faible (<30%). Les distributions de tailles de particules sont représentées sur la figure 2.4. Elles sont bimodales avec des pics en  $0.9 \mu\text{m}$  et  $5.9 \mu\text{m}$ .

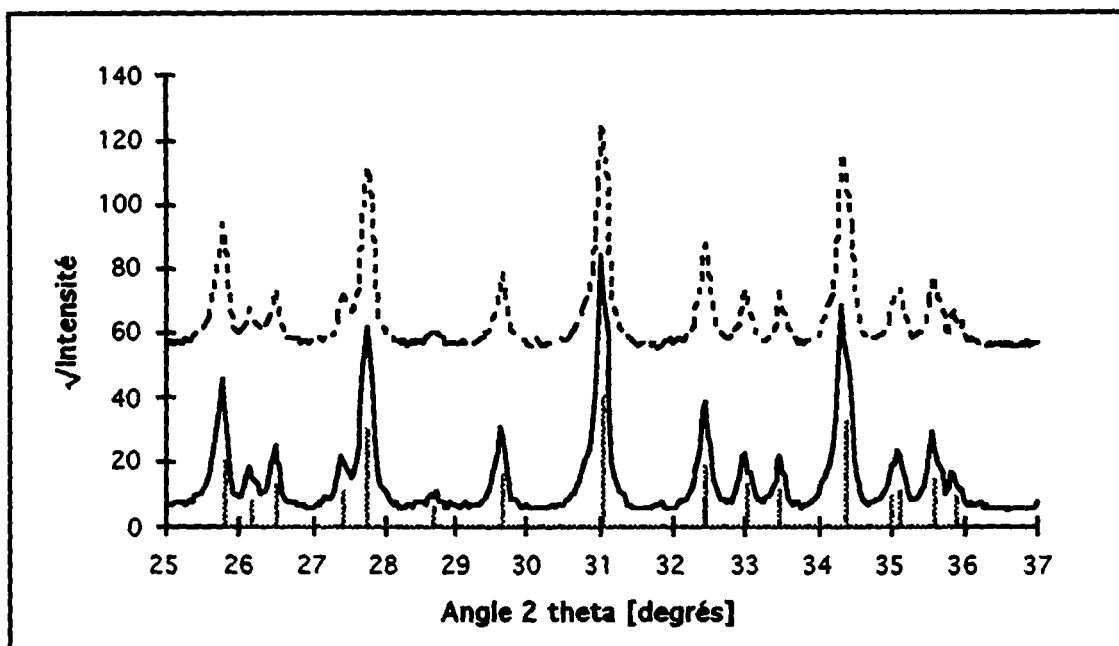
**Tableau 2.4:** Moyenne, écart-type et surface spécifique de la distribution de tailles des deux poudres.

	Diamètre moyen [ $\mu\text{m}$ ]	Surface spécifique HORIBA	Surface spécifique BET
$\beta$ -TCP broyée 60 minutes:	7.437	0.263 $\text{m}^2/\text{g}$	0.371 $\text{m}^2/\text{g}$
$\beta$ -TCP broyée 120 minutes:	4.849	0.403 $\text{m}^2/\text{g}$	0.500 $\text{m}^2/\text{g}$



**Figure 2.4:** Distribution de taille surfacique des particules des deux poudres de  $\beta$ -TCP.

Toutes les mesures de diffraction de rayons x ont été effectuées avec un diffractomètre Siemens Kristalloflex 805, en utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre filtrée par du nickel, et à une vitesse angulaire ( $2\theta$ ) de  $0.04 \text{ Rad}/4\text{s}$ .

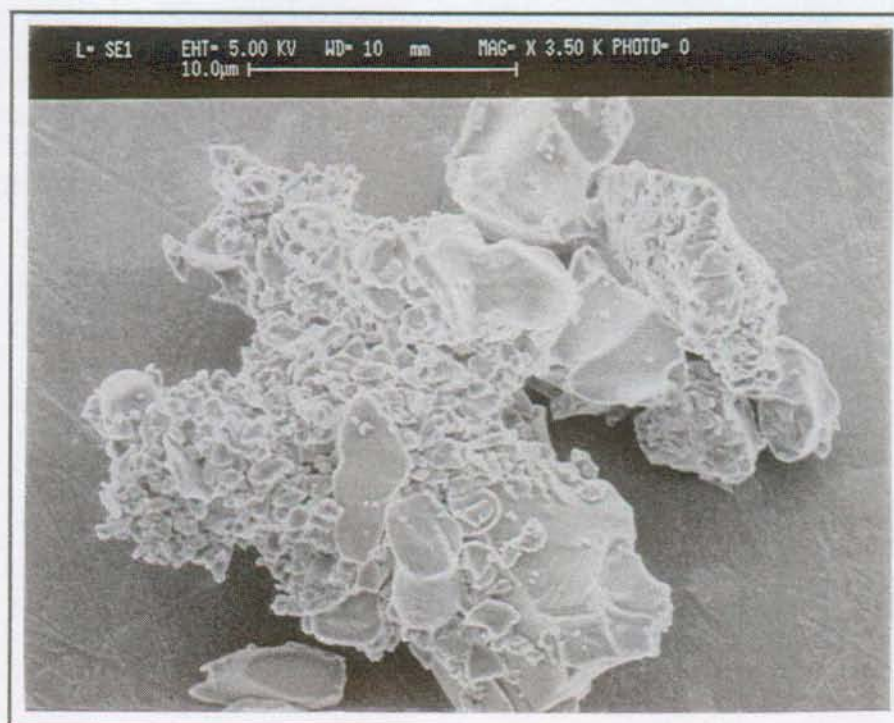


**Figure 2.5:** Spectre de diffraction de rayons x des deux poudres de  $\beta$ -TCP. Les lignes verticales représentent le spectre de diffraction de  $\beta$ -TCP pur. Ordonnée: racine de l'intensité mesurée [coups].

Les observations au microscope électronique ont été effectuées avec un microscope Cambridge S360 à une tension d'accélération de 5 kV. Les échantillons ont été recouverts par une couche d'or d'environ 20 nanomètres d'épaisseur. Les photo 2.1 et 2.2 confirment les résultats observés lors des mesures de distribution de tailles de particules. La poudre de  $\beta$ -TCP broyée 120 minutes est constituée d'un mélange de grosses particules pouvant atteindre parfois plus de 20 microns (voir photo 2.1) et de petites particules d'environ 1  $\mu\text{m}$  de diamètre (voir photo 2.2).



**Photo 2.1:** Micrographie de la poudre de  $\beta$ -TCP broyée pendant 120 minutes. L'échelle est donnée en haut de la photo.



**Photo 2.2:** Micrographie de la poudre de  $\beta$ -TCP broyée pendant 120 minutes. L'agglomérat représenté sur cette photo apparaît au centre de la photo 2.1.

La surface spécifique des échantillons a été mesurée à l'aide d'un appareil "Gemini 2360" de Micromeritics. Les échantillons ont été dégazés sous helium pendant 1 heure à 200°C. Les résultats ont été interprétés selon le modèle d'adsorption BET.



### 2.3.1.3. Montage expérimental

Le volume du réacteur est de 2 litres. Il possède un double-manteau dans lequel circule de l'eau thermostatée (v. fig. 2.6). La poudre est introduite à travers le petit orifice frontal utilisé pour la mesure de la température.

Les appareils utilisés sont: Titracteur Radiometer TTT80; PH mètre Radiometer PHM82; Autoburette Radiometer ABU80; Agitateur Heidolph RZR-2000; Thermostat Lauda RK20; Module d'acquisition de données HP 3852A; Thermocouple type K, Ni-Cr/Ni-Al; Electrode à pH Ingold type 465-35-K9/320.

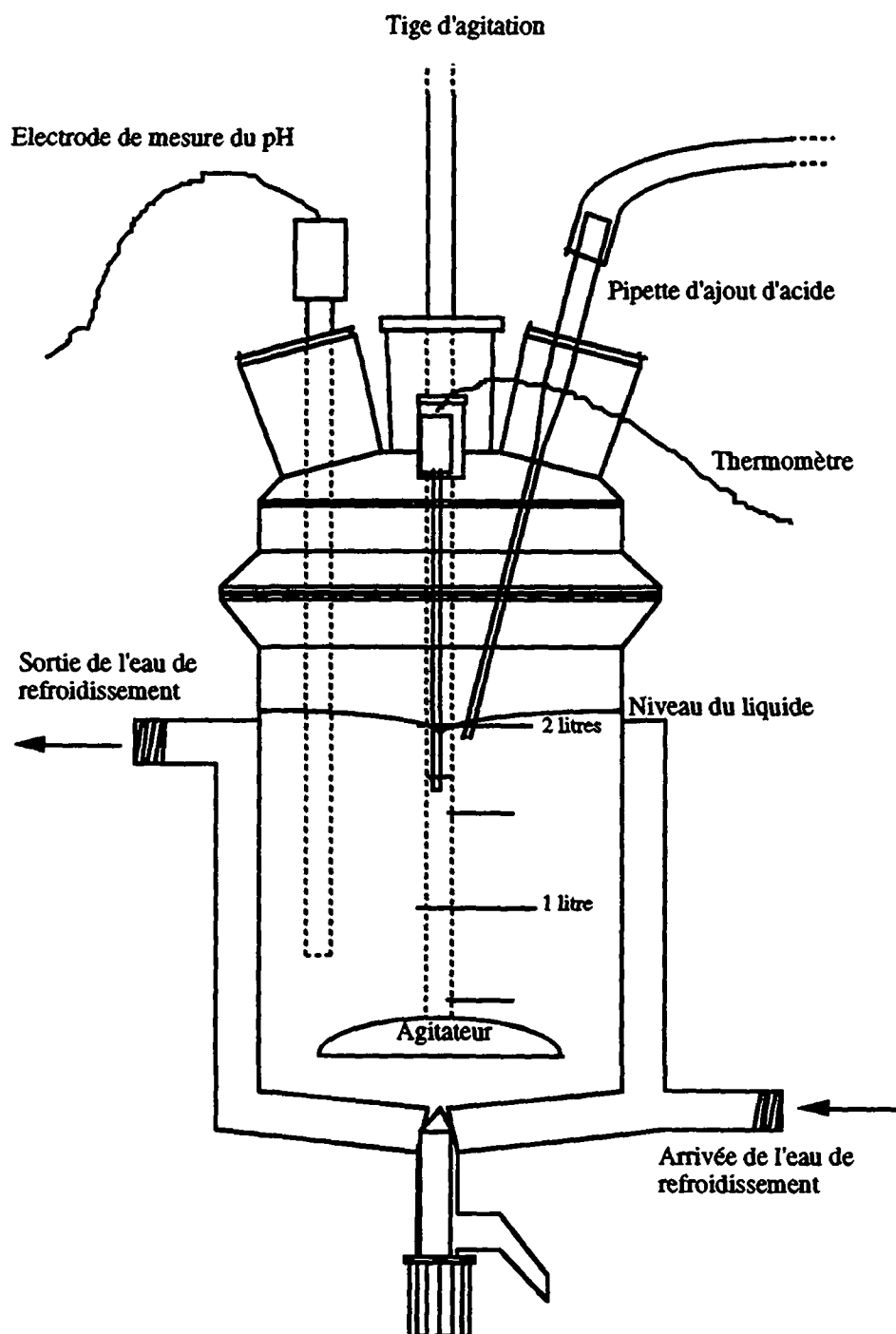
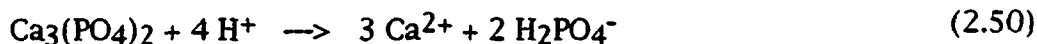


Figure 2.6: Schéma de montage du réacteur utilisé pour les essais de dissolution de  $\beta$ -TCP et de précipitation de DCPD.

#### 2.3.1.4. Mode opératoire

0.4 g de poudre de  $\beta$ -TCP sont mélangés à 4 ml de méthanol dans un bain à ultrasons pendant 30 secondes. Ce sol est ensuite ajouté à la solution du réacteur. Cette opération marque le début de la dissolution. Le bécher est ensuite soigneusement lavé avec 50 ml de solution prélevés auparavant du réacteur. La dissolution de la poudre de  $\beta$ -TCP est accompagnée par une hausse du pH:



Cette hausse est compensée par l'ajout d'une solution d'acide nitrique de concentration 1 ou 0.2 M. L'ajout d'acide est contrôlé par l'ensemble titrateur - pH-mètre- microburette. En connaissant le volume d'acide nitrique ajouté au cours du temps, il est possible de calculer l'évolution de la quantité de  $\beta$ -TCP dissoute et donc de déterminer la cinétique de dissolution.

#### 2.3.1.5. Expériences effectuées

L'effet du pH, de la saturation et de la présence d'additifs ont été étudiés. Préalablement à ces mesures, un plan statistique d'expérience  $2^{(6-2)}$  a été fait dans le but d'évaluer la sensibilité des mesures au mode de préparation des échantillons et aux conditions d'utilisation du réacteur. Les 6 facteurs étudiés sont:

- A Durée de mélange de la poudre aux ultrasons (30 - 60 secondes).
- B Décarbonation de la solution de dissolution (eau déminéralisée non-bouillie - eau déminéralisée bouillie).
- C Quantité de méthanol (4 ml - 8 ml)
- D Vitesse d'agitation (200 RPM - 250 RPM)
- E Rapport solide/liquide (0.100 - 0.200 g/l)
- F Durée de broyage de la poudre de  $\beta$ -TCP (60 - 120 minutes).

Le pH de la solution de dissolution a été maintenu à une valeur de 4.20. Seul un facteur s'est avéré avoir une influence significative à un seuil de 1% sur la vitesse de dissolution du  $\beta$ -TCP: il s'agit de la durée de broyage de la poudre de  $\beta$ -TCP. Plus cette durée augmente, plus la vitesse de dissolution augmente. La vitesse d'agitation n'a pas eu d'effet significatif sur la vitesse de dissolution de  $\beta$ -TCP. Certains en concluraient que la dissolution est limitée par une réaction de surface, et non par la diffusion. Nos mesures de distribution de tailles de particules nous montre cependant que la taille moyenne de la poudre de  $\beta$ -TCP est inférieure au rayon critique calculé selon l'expression de Nielsen (v. équ. 2.30). Cela signifie que la vitesse de dissolution est indépendante de la vitesse d'agitation de la solution, et ce même si la réaction est limitée par la diffusion des espèces ioniques en solution. Le fait de décarbonater la solution n'a pas non plus eu d'effet significatif. Cela nous a évité de devoir utiliser une atmosphère contrôlée dans le réacteur. Toutes les expériences suivantes ont cependant été faites avec des solutions préparées à partir d'eau déminéralisée bouillie. Comme les effets des facteurs A, C et E ou de leur interactions ne se sont pas avérés significatifs, la dispersion de la poudre dans 4 ml de méthanol pendant 30 secondes au bain à ultrasons a été considérée comme suffisante pour disperser complètement la poudre. Les vitesses initiales moyennes de dissolution des deux poudres de  $\beta$ -TCP sont de  $0.0388 \pm 0.0034 \text{ mmol/m}^2 \text{ s}$  (60

minutes de broyage) et de  $0.0368 \pm 0.0024 \text{ mmol/m}^2 \text{ s}$  (120 minutes de broyage), soit des valeurs identiques compte tenu des erreurs.

#### Effet du pH

Dans tous les essais, les solutions de dissolution sont à base de nitrate de sodium 0.100 M. La quantité d'ajout de la poudre de  $\beta$ -TCP broyée 60 minutes est de 0.2 g/l. Comme la reproductibilité des mesures s'est révélée bonne, seule une mesure de dissolution a été faite à chaque pH. Douze mesures ont été échelonnées entre pH = 3.60 et pH = 5.30.

#### Effet de la saturation

Les solutions de dissolution ont été préparées à partir de  $\text{NaNO}_3$ , de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  et de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . L'ajustement du pH initial de la solution a été obtenu par ajout d'une solution d'acide nitrique ou de soude. Les quantités des différents produits ont été ajustées pour obtenir une force ionique finale de 0.100 M.

#### Effet des ions sulfate, pyrophosphate et citrate.

Les solutions ont été préparées à partir de  $\text{NaNO}_3$  et du produit contenant l'ion considéré ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) de manière à obtenir une force ionique finale de 0.100 M. Les effets de, respectivement, trois, deux et une concentrations en ions sulfate (0.01, 0.02, 0.03 M), pyrophosphate (0.1 et 1 mM) et citrate (0.1 mM) ont été étudiés.

### 2.3.2. Etude de la croissance de DCPD

#### 2.3.2.1. Réactifs

$\text{NaNO}_3$  pour analyse (Fluka, art. 71758, lots 303063/1 290, 317448/1 792).  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  pour analyse (Merck, art. 6648, lot 510TA788548).  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  pour analyse (Fluka, art. 71496, lot 313931/1 292).  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  pour analyse (Fluka, art. 21194, lot 287729/1 992).  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  pour analyse (Fluka, art. 71920, lot 307871/1 592).  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pour analyse (Merck, art. 6448.0500, lot 121 A586248). Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau déminéralisée et bouillie, de telle sorte que la force ionique initiale soit de 0.25 M. Les solutions saturées en ions calcium et phosphate contiennent un rapport molaire Ca/P de 1.00 (concentration en ions calcium et phosphate totale égale à 0.05 M). La solution de soude a été préparée à partir de pastilles de NaOH (Merck, art. 6498, lot 735C643098). Les solutions de calibration de l'électrode à pH sont deux électrolytes Merck: art. 9433, lot 09058969, pH =  $2.00 \pm 0.02$  et art. 9439, lot 08546715, pH =  $7.00 \pm 0.02$ . L'électrolyte Merck, art. 9475, lot 98154754, pH =  $4.00 \pm 0.02$  est utilisé comme solution de contrôle. Une poudre de DCPD Rhône-Poulenc a été utilisée comme support germinatif de DCPD.

#### 2.3.2.2. Caractérisations

Les diverses caractérisations de la poudre de DCPD ont été effectuées dans les mêmes conditions et avec les mêmes appareils que celles effectuées sur la poudre de  $\beta$ -TCP. La seule exception est la mesure de la surface spécifique: comme la poudre de DCPD se décompose à l'air en DCP à une température de  $109^\circ\text{C}^{60}$ , les échantillons de DCPD ont été dégazés sous azote pendant 2 heures. Les mesures de distribution de tailles de particules ont été

effectuées à l'aide d'un analyseur de taille de particules Horiba "Capa 700". L'éthylène glycol a été utilisé comme liquide dispersant. La distribution de taille de la poudre de DCPD Rhône-Poulenc est représentée sur la figure 2.7. Le diamètre moyen en surface est de  $7.08 \mu\text{m}$ , et la surface spécifique calculée d'après la distribution de taille est de  $0.361 \text{ m}^2/\text{g}$ . Cette valeur est nettement inférieure à la valeur mesurée par adsorption d'azote:  $1.798 \pm 0.184 \text{ m}^2/\text{g}$  (degré de confiance: 95%; appareil Gemini de Micromeritics). Les photos faites au microscope à balayage Cambridge S360 montrent que cette différence provient probablement de la présence d'agglomérats de DCPD (v. photos 2.3 et 2.4). La poudre de DCPD Rhône-Poulenc contient une faible quantité de DCP (v. fig. 2.8).

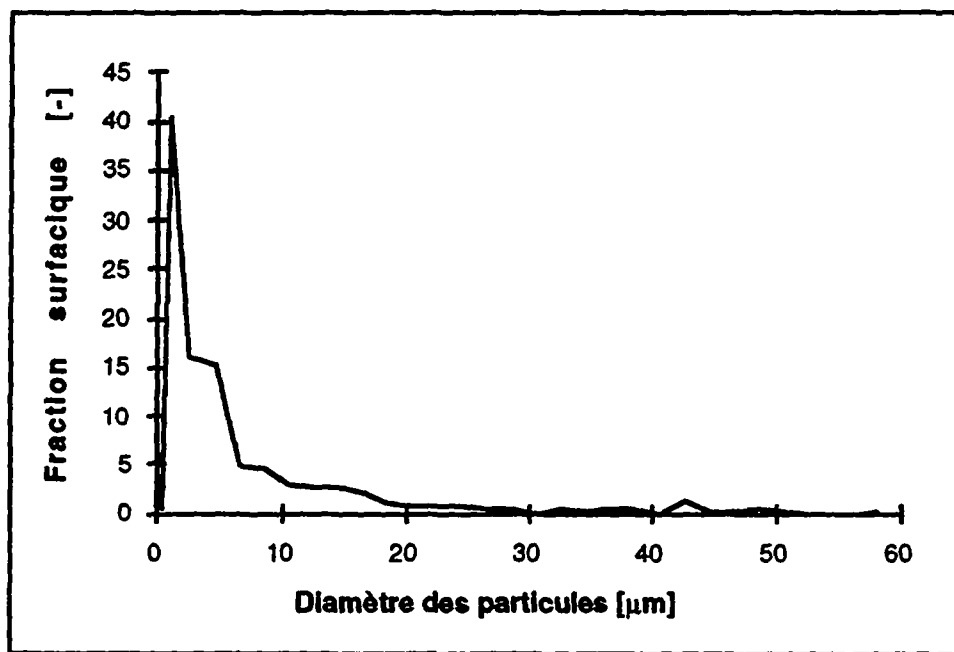


Figure 2.7: Distribution de taille surfacique des particules de DCPD Rhône-Poulenc.

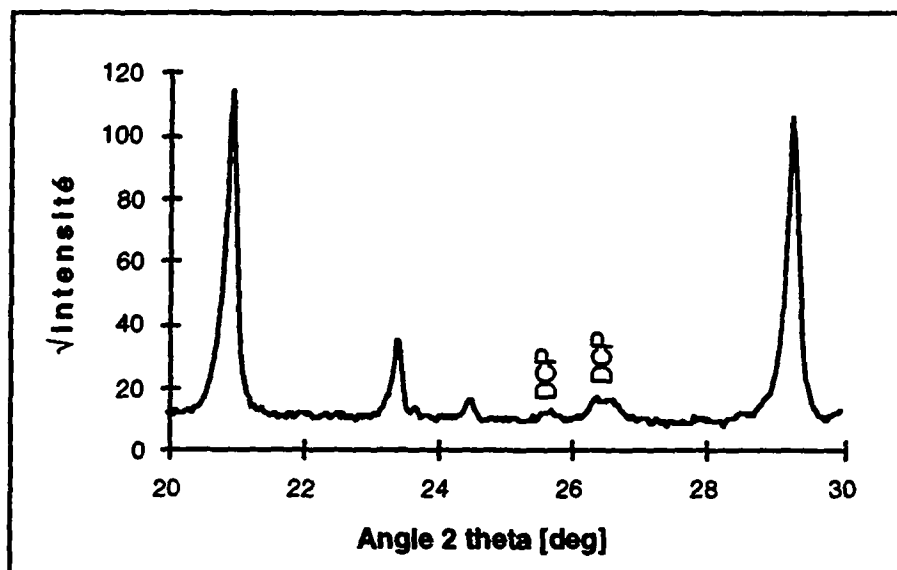
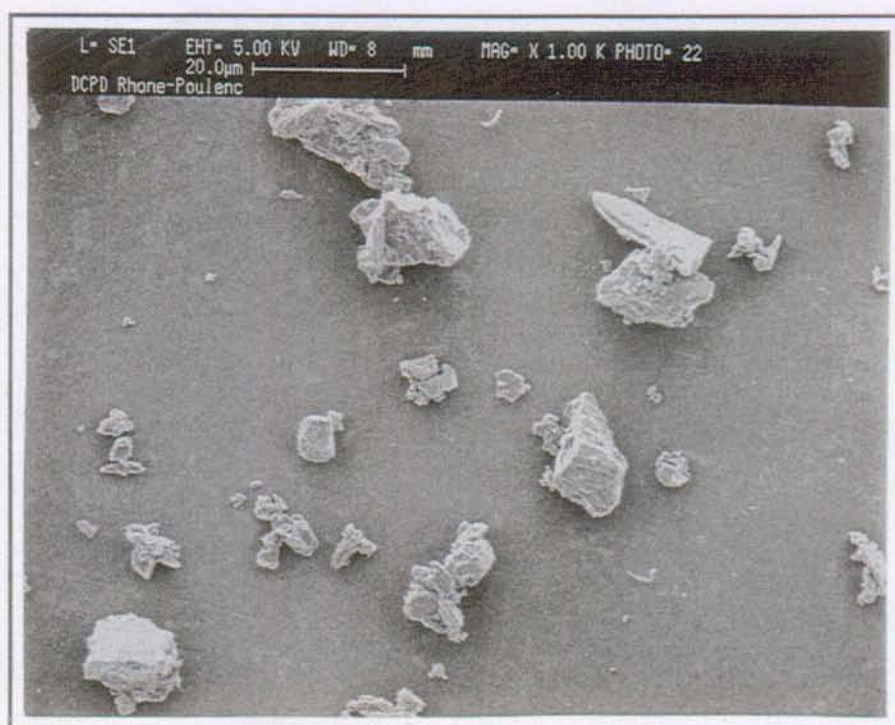
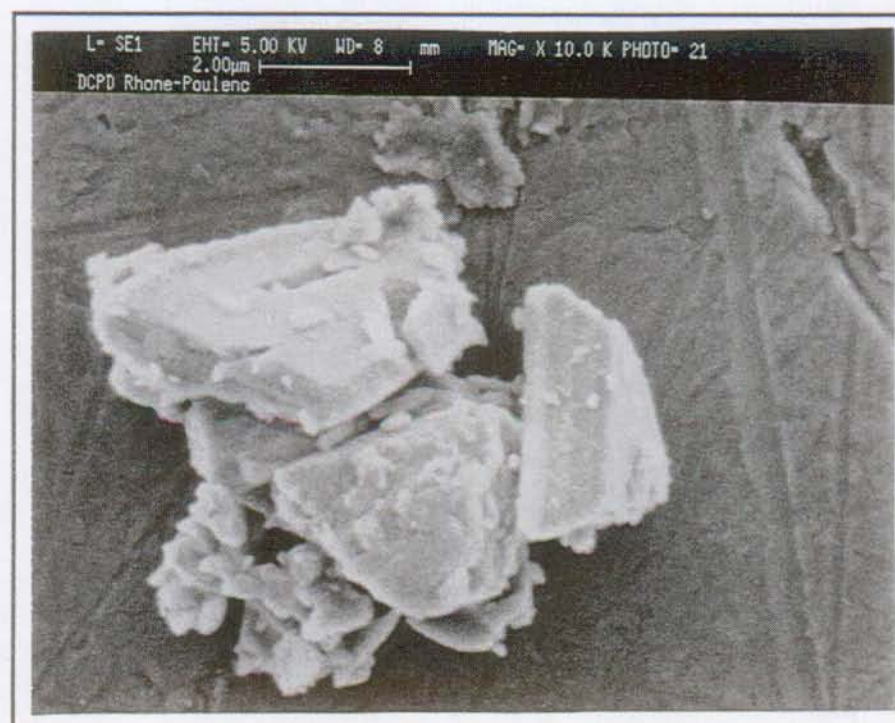


Figure 2.8: Spectre de diffraction de rayons x de la poudre de DCPD. Tous les pics du DCP sont indiqués. Le plus grand pic de DCP a une intensité de 75%. Le pic à l'extrême gauche du graphique correspond au pic principal du DCPD.



**Photo 2.3:** Micrographie de la poudre de DCPD Rhône-Poulenc. L'échelle est donnée en haut de la photo.



**Photo 2.4:** Micrographie de la poudre de DCPD Rhône-Poulenc. Agrandissement de la photo 2.3. L'échelle est donnée en haut de la photo.

### 2.3.2.3. Montage expérimental

Le montage expérimental est identique à celui utilisé pour les essais de dissolution de  $\beta$ -TCP (v. fig. 2.6).

### 2.3.2.4. Mode opératoire

0.1 g de DCPD sont dispersés pendant 60 secondes dans 4 ml d'eau déminéralisée au bain à ultrasons. Ce sol est ajouté à la solution dans le réacteur (v. "2.3.2.1. Réactifs"), solution qui a préalablement été pH-statisée à 4.50 (avec la solution de soude). Puis le bécher est lavé avec 50 ml de solution prélevés auparavant du réacteur. La croissance des cristaux de la poudre de DCPD provoquent une diminution du pH:



La baisse du pH est enrayée par l'ajout d'une solution de soude caustique de concentration 2 M. L'ajout de base est contrôlé par l'ensemble titrateur - pH-mètre - microburette. En connaissant le volume de soude caustique ajouté au cours du temps, il est possible de calculer l'évolution de la quantité de DCPD précipitée et donc de déterminer la cinétique de croissance.

### 2.3.2.5. Expériences effectuées

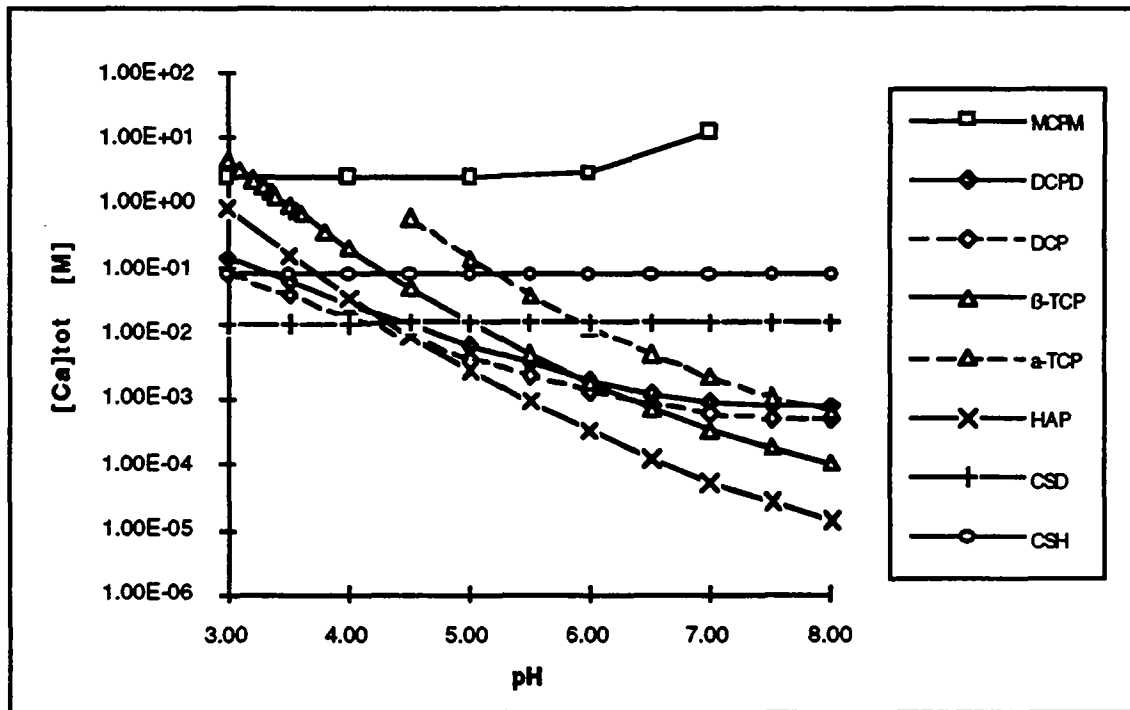
Les effets de divers additifs sur la croissance de cristaux de DCPD ont été étudiés. Ces additifs sont les ions sulfate, les ions pyrophosphate et les ions citrate. La concentration en ces ions est de 0.001 M. Cette concentration est choisie aussi basse pour éviter que du CSD précipite simultanément au DCPD, la précipitation de CSD ne modifiant pas le pH, mais la saturation de la solution en DCPD.

## 2.4. Résultats et discussion

### 2.4.1. Etudes de solubilité (système $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ )

Les résultats présentés ci-dessous correspondent parfois à une force ionique supérieure à la limite de validité de la loi de Debye-Hückel (0.2 M). Ces résultats doivent donc être interprétés avec circonspection. Ils ne donnent qu'une information qualitative sur les comportements possibles à de grandes forces ioniques.

L'influence du pH sur la solubilité de quelques phosphates de calcium et du sulfate de calcium dihydraté est représentée sur la figure 2.9. Mis à part le MCPM, tous les phosphates de calcium deviennent plus solubles à un pH plus acide. La solubilité du CSD est pratiquement invariante en fonction du pH. A pH acide, le  $\beta$ -TCP est plus soluble que le DCPD, le DCP et le HAP. Dans ces conditions, il est thermodynamiquement possible de dissoudre du  $\beta$ -TCP, et de précipiter du DCPD, du DCP et du HAP. Les facteurs régulant la cinétique de croissance des phosphates de calcium font que la phase qui précipite le plus facilement à pH légèrement acide est le DCPD<sup>55-58,61,62</sup>. Plus le pH diminue ou plus la température augmente, plus il y a de chance de précipiter du DCP<sup>51,58</sup>.



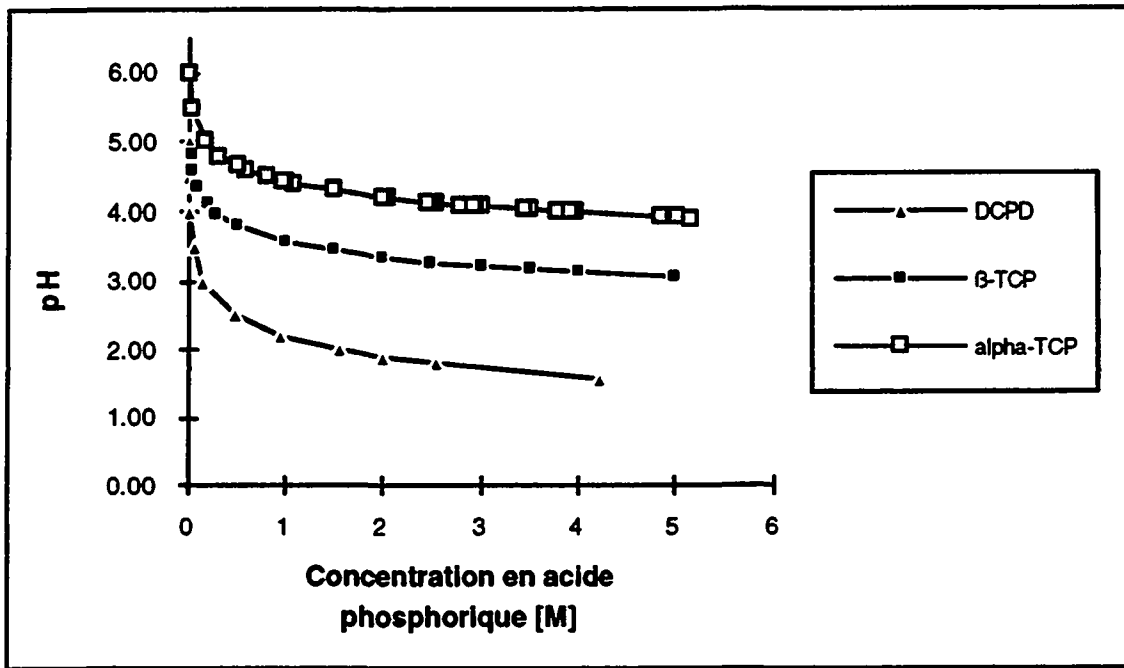
**Figure 2.9:** Isothermes de solubilité dans de l'eau pure de divers phosphates de calcium et du sulfate de calcium dihydraté en fonction du pH. La solubilité est exprimée en concentration en calcium totale. pH d'équilibre  $\beta$ -TCP/DCPD = 5.9. Température: 25°C.

Le pH lors de la prise est déterminé par la différence entre la vitesse de dissolution de  $\beta$ -TCP et la vitesse de croissance de DCPD. Lorsque le  $\beta$ -TCP se dissout, des ions hydronium sont consommés ce qui augmente le pH (v. équ. 2.52). L'effet inverse est observé lors de la précipitation de DCPD (v. équ. 2.53).



La réaction (2.53) n'est pas un équilibre véritable, car la dissolution de  $\beta$ -TCP est irréversible<sup>63</sup>.

Si la réaction (2.52) est très lente par rapport à la réaction (2.53), la solution de gâchage est en quasi équilibre avec le DCPD. Si c'est l'inverse qui se produit, la solution est en quasi équilibre avec le  $\beta$ -TCP. Ces deux conditions extrêmes délimitent la zone de pH dans laquelle la réaction de prise des ciments  $\beta$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  doit se produire. Les courbes correspondant à ces deux conditions extrêmes sont représentées sur la figure 2.10 (courbes "DCPD" et " $\beta$ -TCP"). Le pH lors de la prise des ciments se situe aux alentours de 3. Cette valeur augmente à la fin de la réaction pour atteindre un pH de 6 correspondant au pH d'équilibre de mélanges DCPD -  $\beta$ -TCP -  $\text{H}_2\text{O}$  (intersection des isothermes de solubilité des courbes "DCPD" et " $\beta$ -TCP" sur la figure 2.9).



**Figure 2.10:** pH d'équilibre de mélanges TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  et DCPD -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  suivant la concentration en acide phosphorique.

Pour des mélanges  $\alpha$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$ , la zone de pH dans laquelle se produit la prise est beaucoup plus grande que celle de mélanges  $\beta$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  (v. fig. 2.10). Cela provient de la plus grande solubilité de  $\alpha$ -TCP (v. fig. 2.9), due à une plus petite enthalpie libre de formation. La poudre de  $\alpha$ -TCP est donc plus réactive que celle de  $\beta$ -TCP<sup>64</sup>. Cette propriété a été utilisée par Monma et al.<sup>61,62,65,66</sup> pour fabriquer des corps consolidés contenant du DCPD, de l'OCP et du HAP. Dans nos ciments, cela se traduit par une augmentation de la vitesse de prise des ciments. Considérons les deux cas extrêmes pouvant se produire lors de la prise. Premièrement, si la prise des ciments est limitée par la précipitation de DCPD, le pH est déterminé par la courbe d'équilibre  $\alpha$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  (v. fig. 2.9). Le pH est environ une unité plus grand que le pH de mélanges  $\beta$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$ . Cette différence est cependant trop faible pour empêcher que la saturation de la solution par rapport au DCPD soit plus grande avec le  $\alpha$ -TCP qu'avec le  $\beta$ -TCP (v. fig. 2.13). Deuxièmement, si la prise est limitée par la dissolution de TCP, le pH est déterminé par la courbe d'équilibre DCPD -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$ . La vitesse de précipitation dépend de la vitesse à laquelle le TCP se dissout. Comme le  $\alpha$ -TCP est plus réactif que le  $\beta$ -TCP, la précipitation est plus rapide avec du  $\alpha$ -TCP que du  $\beta$ -TCP.



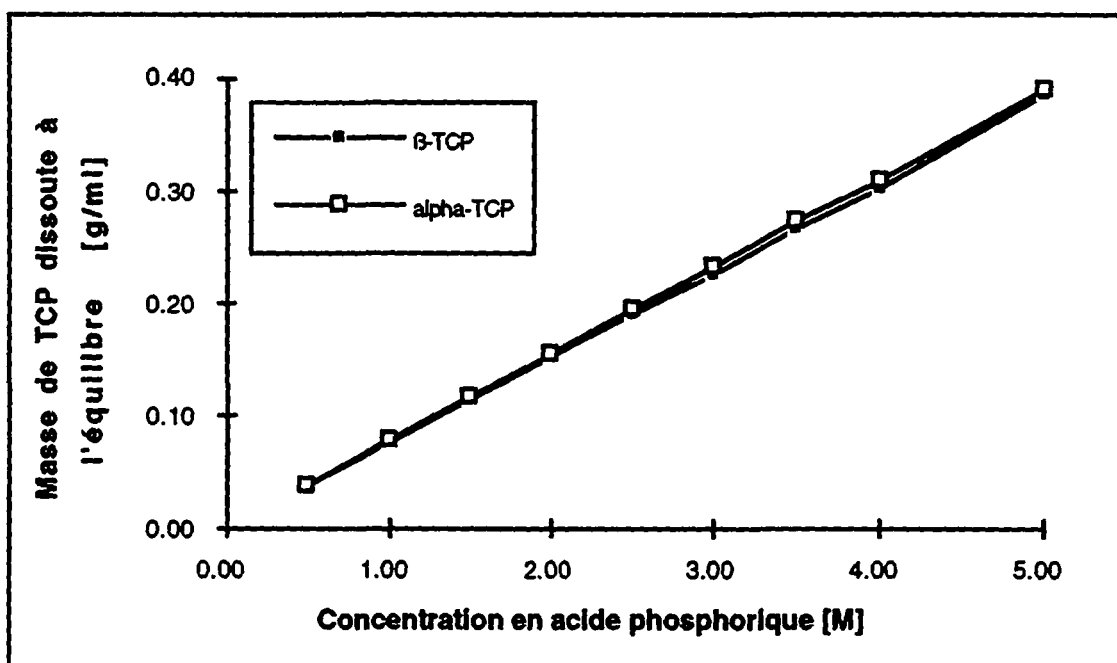


Figure 2.11: Influence de la concentration en acide phosphorique sur la masse de TCP dissoute à l'équilibre dans un mélange TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$ .

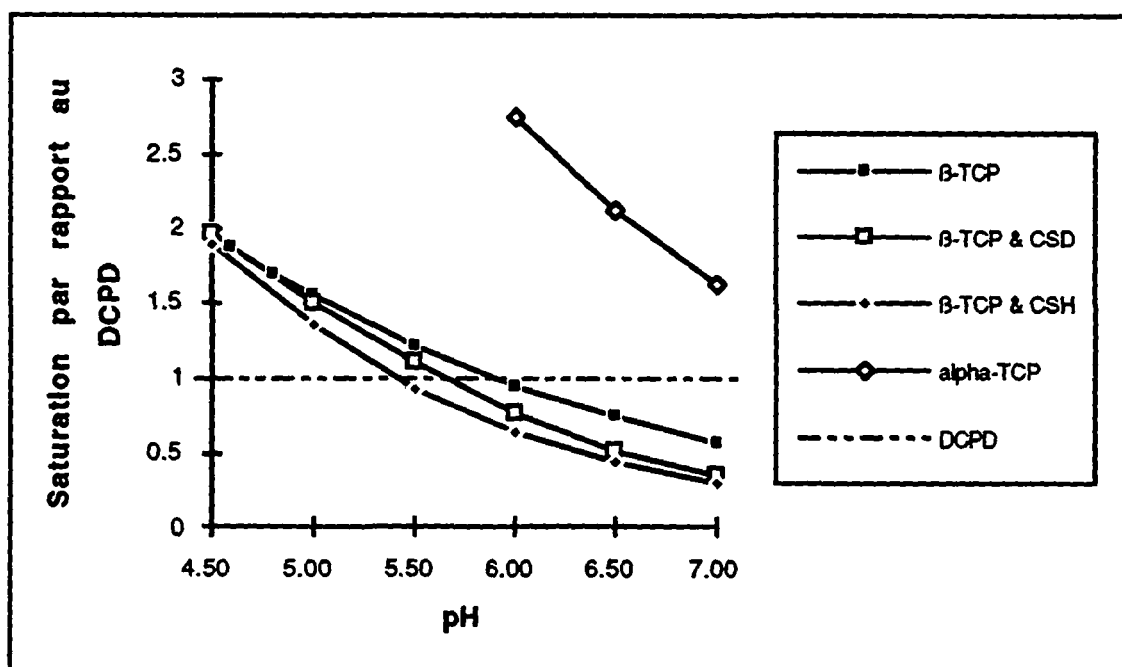


Figure 2.12: Evolution de la saturation de mélanges  $\beta$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\alpha$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  par rapport au DCPD suivant le pH d'équilibre. La saturation est définie par:  $S_{\text{DCPD}} = (\text{IP}/K_{\text{sp}})^{1/\nu}$  (v. équ. 2.54 et 2.55).

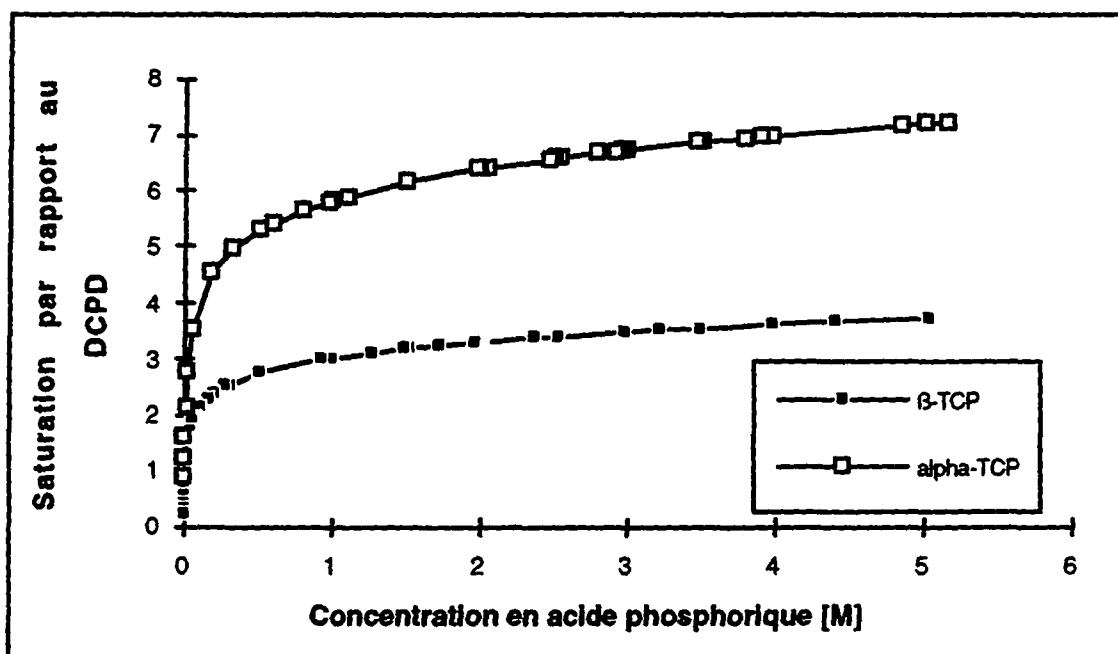


Figure 2.13: Evolution de la saturation de mélanges  $\beta$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\alpha$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  par rapport au DCPD suivant la concentration en acide phosphorique. La saturation est définie par:  $S_{\text{DCPD}} = (\text{IP}/K_{\text{sp}})^{1/\nu}$  ( $\nu$ , équ. 2.54 et 2.55).

Les figures 2.14 et 2.15 montrent l'effet des ions sulfates sur la solubilité du DCPD et du  $\beta$ -TCP. L'effet devient perceptible à un pH supérieur à 4, comme déjà calculé par Brown<sup>49</sup>. Dans ces conditions, la solubilité des ions phosphates est fortement diminuée, alors que celle des ions calcium est fortement augmentée. Pour avoir une meilleure idée de l'effet des ions sulfate sur les ciments, il est possible de calculer la saturation d'une solution à l'équilibre d'un mélange  $\beta$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  par rapport au DCPD. La saturation vis-à-vis du DCPD est définie par:

$$S_{\text{DCPD}} = (\text{IP}/K_{\text{sp}})^{1/\nu} \quad (2.54)$$

Dans cette équation, IP est le produit d'activité ionique écrit de manière identique au produit de solubilité  $K_{\text{sp}}$ , et  $\nu$  est le nombre de ions dans la formule unitaire. Dans le cas de DCPD:

$$S_{\text{DCPD}} = [(a_{\text{Ca}^{2+}})(a_{\text{HPO}_4^{2-}})/(a_{\text{Ca}^{2+}})_{\text{eq}}(a_{\text{HPO}_4^{2-}})_{\text{eq}}]^{1/2} \quad (2.55)$$

L'indice "eq" se réfère à l'état d'équilibre entre  $\beta$ -TCP et la solution. La figure 2.12 montre que la saturation de la solution diminue lorsque la concentration en ions sulfate augmente. Le pH d'équilibre entre DCPD et  $\beta$ -TCP diminue de plus d'une demie unité lorsque la concentration en ions sulfate varie de 0 à 0.08 M (courbes " $\beta$ -TCP" et " $\beta$ -TCP & CSH"). Ces résultats montrent qu'il est possible d'avoir un effet des ions sulfate sur la cinétique de prise des ciments si le pH lors de la prise est supérieur à 4. Les résultats présentés ci-dessus indiquent que le pH lors de la prise doit être inférieur à cette valeur, au voisinage de 3. Bien que les calculs de solubilité aient été faits en-dehors de la limite de validité de la loi de Debye-Hückel, il semble peu probable que l'erreur commise sur le pH soit de plus d'un ordre de grandeur. Les ions

sulfates n'ont donc probablement aucun effet sur la solubilité de  $\beta$ -TCP ou de DCPD lors de la prise des ciments.

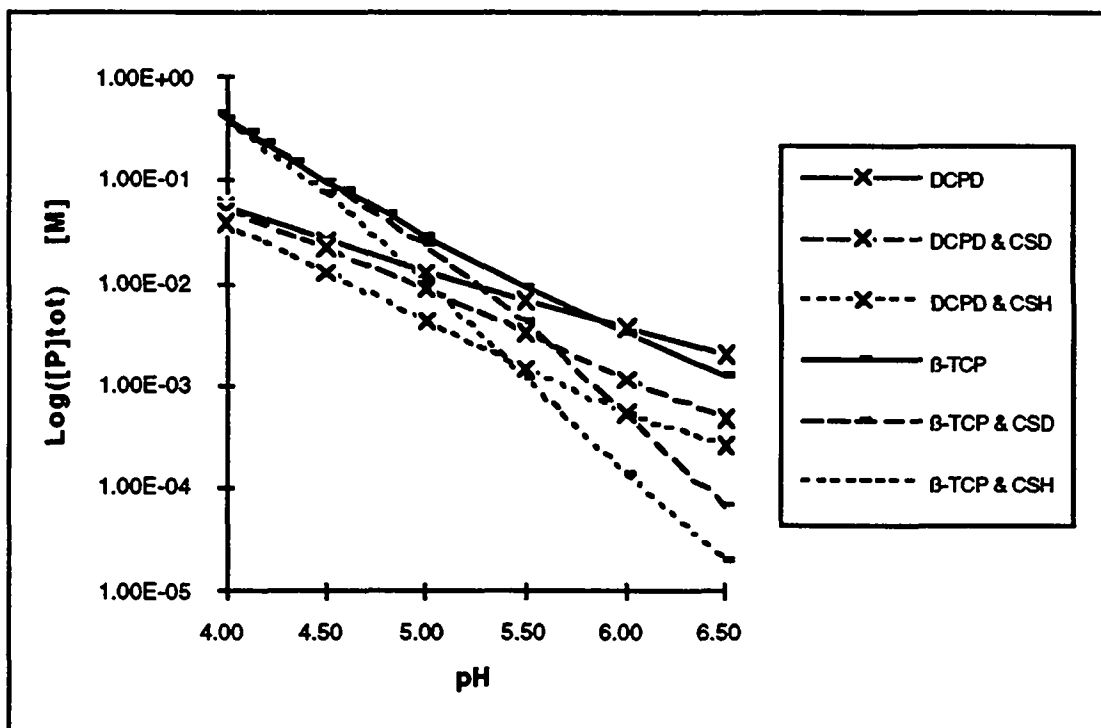


Figure 2.14: Comparaison de la solubilité du DCPD et du  $\beta$ -TCP dans une solution d'acide phosphorique en absence ou en présence de ions sulfate. La solubilité est exprimée en concentration totale en phosphore dissout.

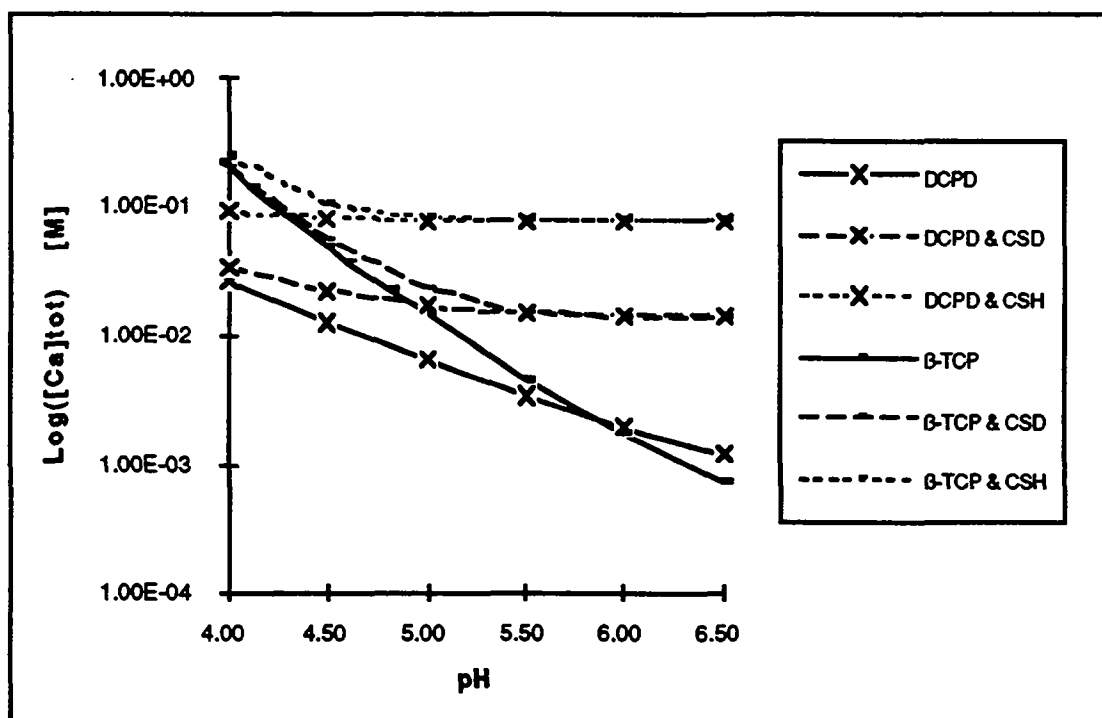


Figure 2.15: Comparaison de la solubilité du DCPD et du  $\beta$ -TCP une solution d'acide phosphorique en absence ou en présence de ions sulfate. La solubilité est exprimée en concentration totale en calcium dissout.

## 2.4.2. Etude de la dissolution de $\beta$ -TCP

### 2.4.2.1. Effet du pH et de la saturation

Une courbe de dissolution typique est représentée sur la figure 2.16. La vitesse d'ajout d'acide nitrique diminue au cours du temps. Cette courbe peut généralement être linéarisée par un équation du type:

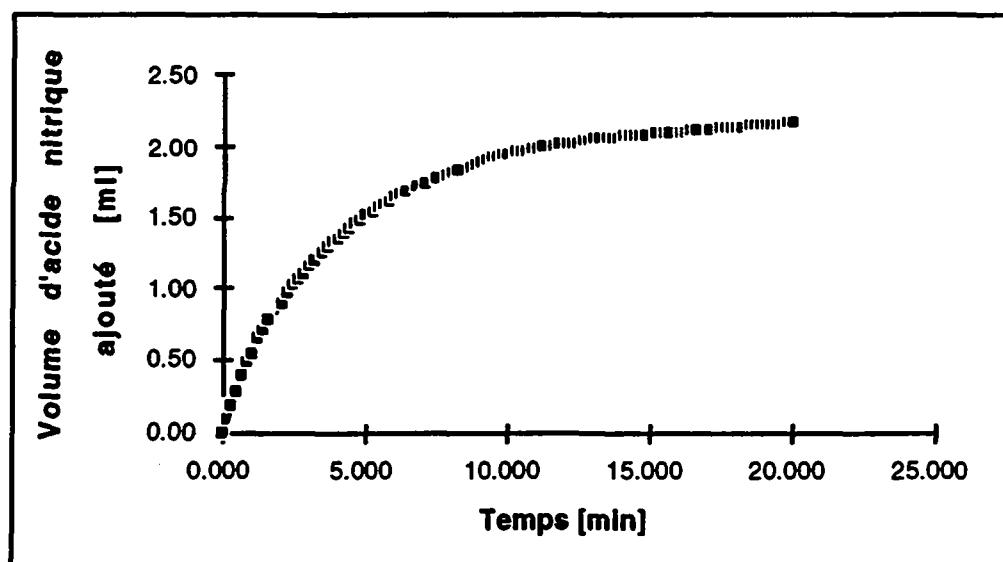
$$y(t) = t/(a + bt) \quad (2.56)$$

où  $a$  et  $b$  sont des constantes et  $y$  est la quantité d'acide ajoutée après un temps  $t$ . La linéarisation de la courbe de la figure 2.16 est représentée sur la figure 2.17. A part quelques oscillations au début, les points s'alignent parfaitement selon une droite. L'ordonnée à l'origine et la pente correspondent aux paramètres  $a$  et  $b$ . Ces paramètres permettent de calculer la vitesse d'ajout d'acide nitrique ( $y'$ ) et donc la vitesse de dissolution de  $\beta$ -TCP ( $j$ ).

$$y'(t) = a/(a + bt)^2 \quad (2.57)$$

$$j = y' (CHNO_3/4) (1/m_0 S_s) (1/(m/m_0)^{2/3}) \quad (2.58)$$

Dans l'équation (2.57),  $CHNO_3$  est la concentration en acide nitrique,  $m_0$  est la masse de  $\beta$ -TCP initiale,  $S_s$  est sa surface spécifique, et  $m$  est la masse de  $\beta$ -TCP au temps  $t$ . Le facteur 4 provient du fait qu'au pH de nos essais, l'ion phosphate le plus abondant est l'ion  $H_2PO_4^-$ . Il faut donc 4 ions hydronium pour dissoudre 1 mole de  $\beta$ -TCP (v. équation 2.52).



**Figure 2.16:** Exemple typique d'une courbe de dissolution de  $\beta$ -TCP en fonction du temps.

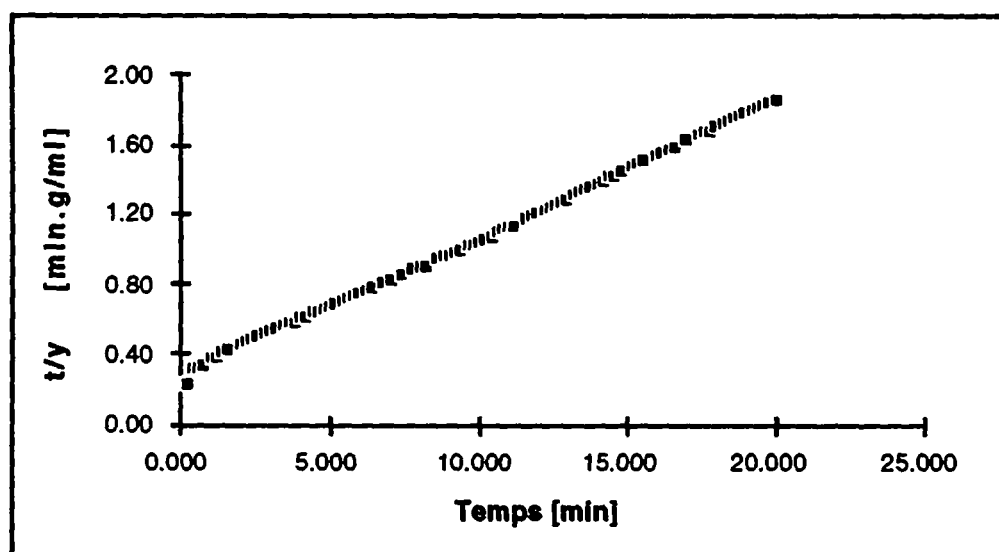


Figure 2.17: Linéarisation de la courbe de la figure 2.16 au moyen d'une équation du type:  $y = t/(a + bt) \Leftrightarrow t/y = a + bt$ .

La linéarisation de la courbe de dissolution permet de déterminer la vitesse de dissolution initiale de la poudre de  $\beta$ -TCP. Cette valeur varie selon le pH et la saturation (v. fig. 2.18 et 2.19). La saturation de la solution par rapport à  $\beta$ -TCP est définie par l'équation 2.59:

$$STCP = ((a_{Ca^{2+}})^3(a_{PO_4^{3-}})^2/(a_{Ca^{2+}})_{eq}(a_{PO_4^{3-}})_{eq}^2)^{1/2} \quad (2.59)$$

Dans nos expériences, cette valeur est égale à quelques pourcents près au rapport  $C_{TCP}/C_{s,TCP}$  défini pour les équations 2.26 à 2.28.

Considérons tout d'abord l'effet du pH. Les résultats montrent que la vitesse de dissolution est presque une fonction linéaire de la concentration en ions hydronium (v. fig. 2.20). Comme la saturation en  $\beta$ -TCP est nulle pour tous les points de la figure 2.20, l'explication la plus simple de ce phénomène est une réaction contrôlée par la diffusion des ions hydronium. Cette hypothèse est soutenue par la faible énergie d'activation de la dissolution de  $\beta$ -TCP: 3.9 Kcal/mol<sup>67</sup>. L'équation de Fick peut donc être appliquée à nos résultats (v. équ. (2.36)):  $j_0 = -j_H/4 = -D_H(\Delta C)/4r^*$ . Le coefficient de diffusion vaut environ  $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $r^*$  est égal à  $2.42 \mu\text{m}$  et  $\Delta C$  est donné par la différence de concentration en ion hydronium entre la surface de la particule de  $\beta$ -TCP et la solution. Si la réaction de dissolution est limitée par la diffusion, le pH à la surface de la particule de  $\beta$ -TCP est égal au pH d'équilibre  $\beta$ -TCP -  $\text{H}_2\text{O}$  (= 9.33). Comme ce pH est très élevé par rapport au pH des essais de dissolution, on peut supposer que  $[\text{H}^+] = 0$  à la surface des particules de  $\beta$ -TCP. De ce fait,  $\Delta C = -10^6 10^{-(\text{pH})} \text{ mmoles}/\text{m}^3$ . La courbe ainsi obtenue est représentée sur la figure 2.20. Bien que légèrement trop élevée, cette courbe correspond bien aux valeurs expérimentales. La surestimation de la vitesse peut provenir du couplage de la diffusion des ions  $\text{H}^+$  avec celle des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Dans nos calculs, il a en effet été supposé que les ions hydronium se déplaçaient indépendamment des autres ions. Or, cela n'est pas vrai pour deux raisons. Premièrement, la diffusion des ions hydronium doit être couplée à la diffusion des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  pour des questions d'électronégativité. Deuxièmement, le ion phosphate le plus abondant à la surface de  $\beta$ -TCP est le ion  $\text{HPO}_4^{2-}$ , alors qu'en solution c'est le ion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Les ions  $\text{H}^+$  sont donc consommés par la diffusion des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  vers la solution.

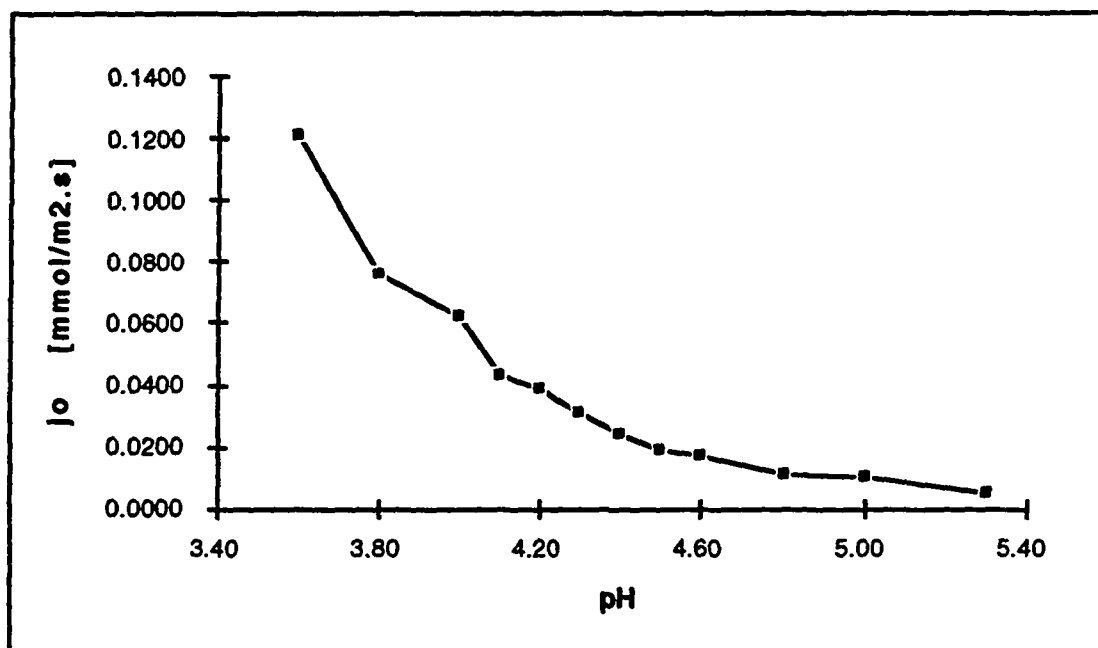


Figure 2.18: Effet du pH sur la vitesse de dissolution initiale de la poudre de  $\beta$ -TCP.

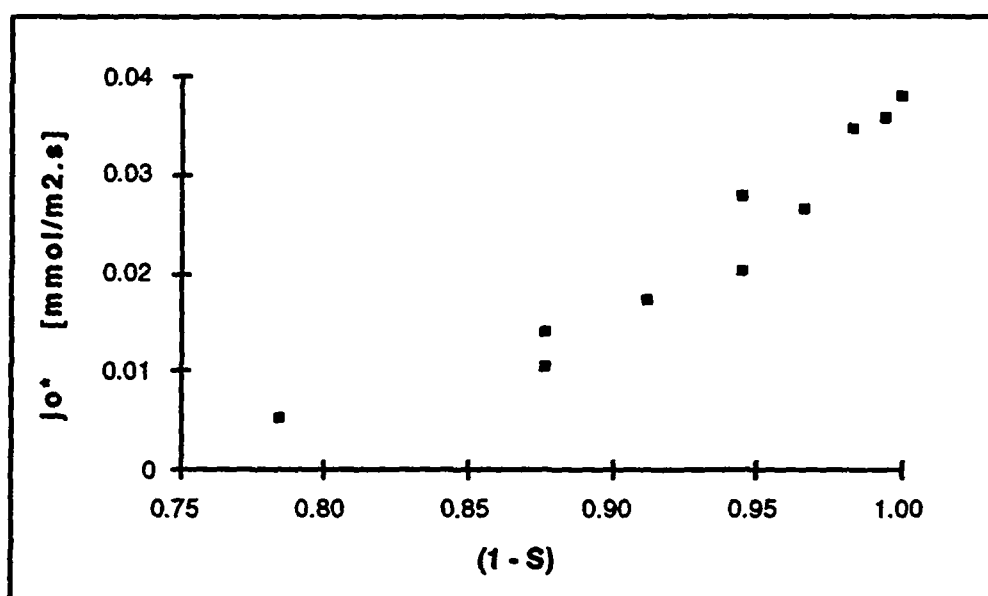
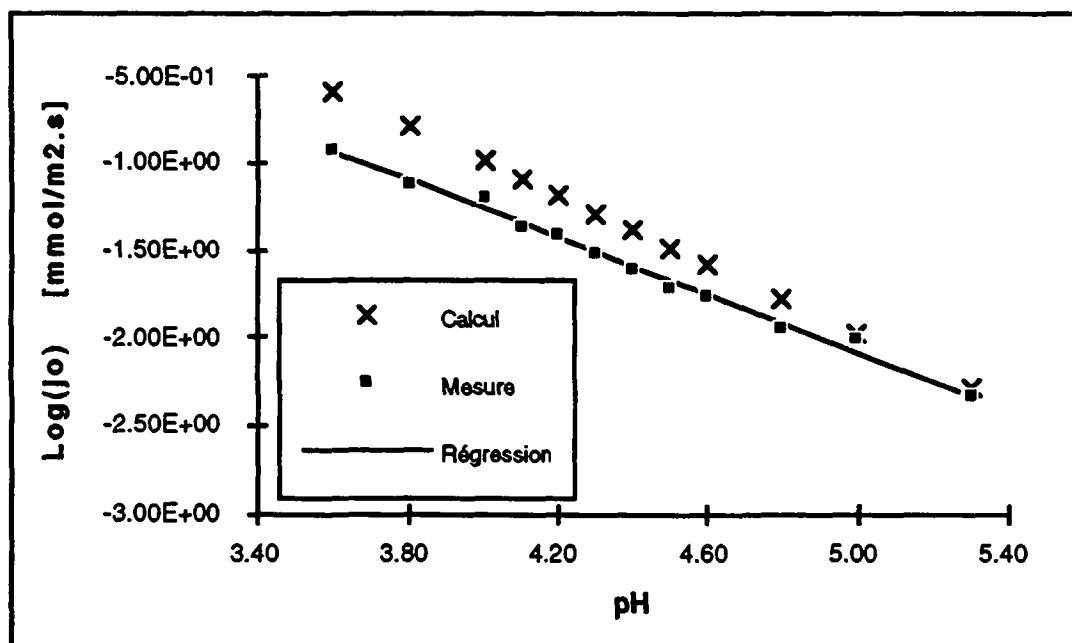


Figure 2.19: Effet de la saturation  $S_{TCP}$  sur la vitesse initiale de dissolution de  $\beta$ -TCP. Saturation: voir équation (2.59).



**Figure 2.20:** Influence du pH sur le logarithme de la vitesse initiale de dissolution de  $\beta$ -TCP. Droite de régression:  $\log(j_0) = 2.0167 - 0.8199 \text{ pH}$ .

La dépendance linéaire de la vitesse de dissolution vis à vis du pH a été observée lors d'essais de dissolution de HAP<sup>4,7,68</sup> et d'émail<sup>68-70</sup>. White et Nancollas<sup>68</sup> ont attribué cet effet à la diffusion couplée des ions hydroniums vers la particule, et des produits de la réaction vers la solution. Selon eux, l'augmentation de la vitesse de dissolution de HAP lorsque le pH diminue doit être attribué à la diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion des ions produits lors de la réaction de dissolution. Christoffersen et Christoffersen<sup>4</sup> ont mesuré une vitesse de dissolution de HAP quatre ordres de grandeur plus faible que celle calculées en supposant que la dissolution est limitée par le transport ionique. Le pH à la surface des particules est alors quasiment identique au pH de la solution. Ces auteurs pensent que la dissolution se produit lorsque des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  se forment à la surface de HAP<sup>7</sup>. Selon eux, cette réaction est catalysée par la présence de ions hydronium. De ce fait, plus la concentration en ion hydronium est élevée, c'est à dire plus le pH est bas, plus la réaction de dissolution est rapide. Cependant, la démonstration de Christoffersen et Christoffersen<sup>4</sup> qui montre que la réaction ne peut pas être contrôlée par la diffusion n'est pas claire. En reprenant leurs données, nous n'avons trouvé aucune différence significative entre la vitesse de dissolution mesurée par leurs soins, et la vitesse de dissolution que nous avons calculée en supposant qu'elle est contrôlée par le transport des ions hydronium. Gray<sup>69</sup> constate pour sa part que la vitesse de dissolution de l'émail est contrôlée par la diffusion des ions hydronium. De ces divers résultats, nous en concluons que la réaction de dissolution de  $\beta$ -TCP dépend bien de l'attaque de la surface par les ions hydronium, et que cette attaque se fait au pH d'équilibre de dissolution entre  $\beta$ -TCP et l'eau (= 9.33), c'est à dire à un pH constant. La vitesse d'attaque ne dépend alors que de la vitesse à laquelle arrivent les ions hydronium à la surface, c'est à dire de la différence de concentration en ion hydronium entre la solution et la surface de la particule de  $\beta$ -TCP. A un pH acide, cette différence est assez grande pour né-

gliger la concentration en ion hydronium à la surface de la particule de  $\beta$ -TCP. Le flux de dissolution initial s'écrit donc:

$$j_0 = D_{H^+} (H^+)^{0.82} / 4r^* \quad (2.60)$$

où  $D_{H^+}$  est le coefficient de diffusion des ions hydronium tenant compte des interactions entre les différentes espèces ioniques.

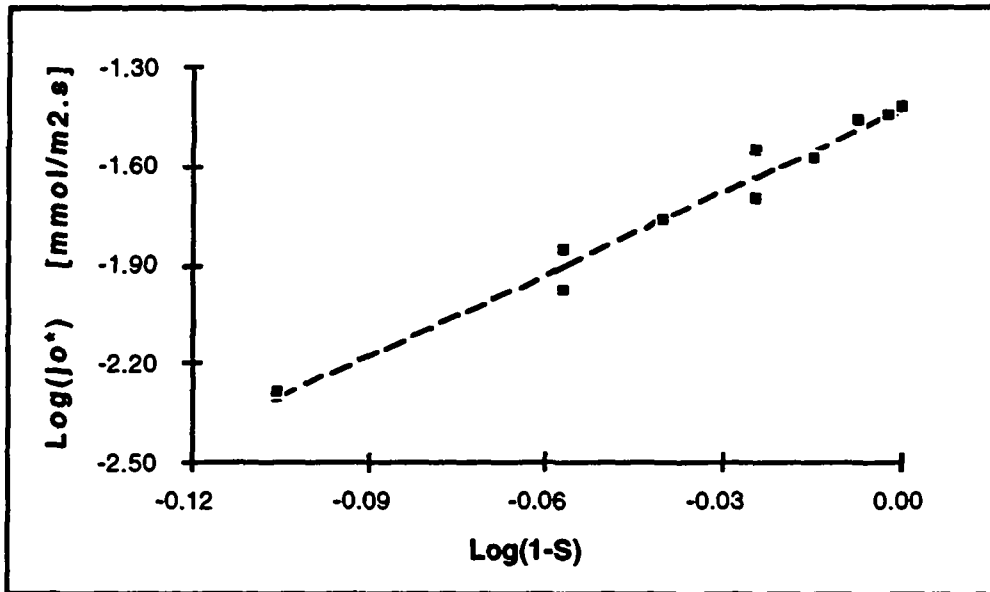


Figure 2.21: Effet de la saturation sur la vitesse initiale de dissolution de  $\beta$ -TCP. Droite de régression:  $\log(j) = -1.427 + 8.306 \log(1-S_{TCP})$ ;  $r^2 = 0.9801$ . Saturation: voir équation (2.59).

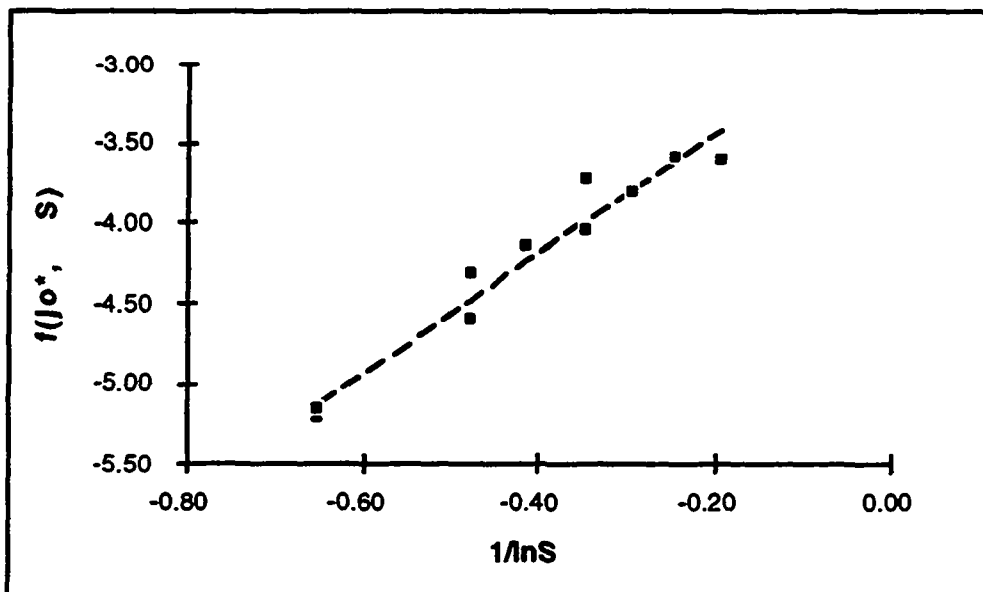


Figure 2.22: Effet de la saturation sur la vitesse initiale de dissolution de  $\beta$ -TCP: application du modèle de dissolution polynucléaire. Droite de régression:  $f(j_0^*, S_{TCP}) = \ln(j_0^* / (1-S_{TCP})^{2/3} (-\ln(S_{TCP}))^{1/6}) = -2.687 + 3.795 \ln(S_{TCP})$ .  $r^2 = 0.9587$ . Saturation: voir équation (2.59).



Considérons maintenant l'effet de la saturation sur la vitesse de dissolution initiale de  $\beta$ -TCP. La figure 2.21 montre que la vitesse de dissolution initiale diminue de manière exponentielle lorsque  $(1-S_{TCP})$  diminue. La pente de la droite de régression du graphique 2.21 est nettement supérieure à 2 ( $\approx 8.4$ ). Cela signifie que la dissolution de  $\beta$ -TCP ne peut pas être décrite par les équations (2.26) et (2.27). Par contre, elle est décrite par l'équation (2.28) qui suppose que la dissolution est contrôlée par un mécanisme de polygermination en surface (v. fig. 2.22). Ce mécanisme décrit également la dissolution de HAP<sup>4-9</sup>. La vitesse de dissolution initiale de  $\beta$ -TCP peut donc s'écrire:

$$j_0^* = j_0 (1-S_{TCP})^{2/3} (-\ln S_{TCP})^{1/6} \exp[k_4/(\ln S_{TCP})] = j_0 f(S_{TCP}) \quad (2.61)$$

Comme l'effet de la saturation est mieux décrit par la droite de régression de la figure 2.21 (voir coefficient de corrélation), on peut également écrire:

$$j_0^* = j_0 (1-S_{TCP})^{8.3} \quad (2.62)$$

Cette équation est valable pour la vitesse de dissolution initiale de  $\beta$ -TCP. Elle devrait être généralisable à la dissolution complète d'une poudre de  $\beta$ -TCP, c'est à dire:

$$j = j_0 (1-S_{TCP})^{8.3} \quad (2.63)$$

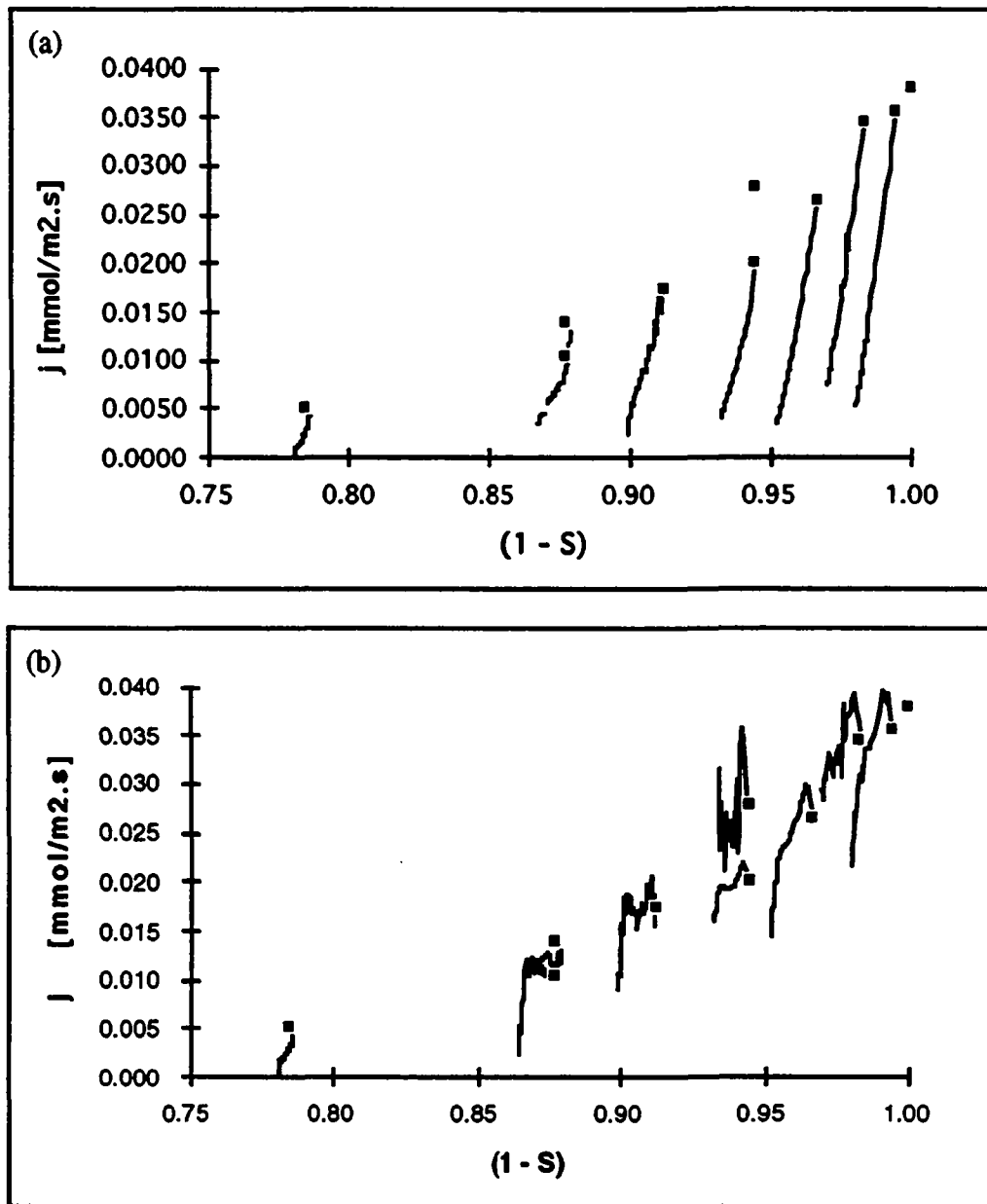
La figure 2.23 (b) montre que cette relation est valable au début de la dissolution. En fin de dissolution, la vitesse diminue très rapidement et ne suit donc plus la courbe décrite par les carrés noirs. Un résultat similaire a été obtenu lors de la dissolution de DCPD<sup>9,12</sup>, de OCP<sup>9,12</sup>, de HAP<sup>8,9,71</sup>, d'émail<sup>8,69,72,73</sup> et de FAP<sup>74</sup>. Budz et al.<sup>8</sup> et Aileen Chin et Nancollas<sup>74</sup> attribuent cet effet à un changement de la tension interfaciale entre cristal et solution ( $= \gamma$ ) dû à la présence d'impuretés. Cette tension interfaciale intervient dans l'équation proposée par Christoffersen et Christoffersen pour la dissolution polygerme (équation (2.41)):

$$k_4 = a' \gamma^2 \quad (2.64)$$

où  $a'$  est une fonction de la température et de la taille d'une unité moléculaire. La tension interfaciale est non seulement influencée par la présence d'impuretés de surface, mais aussi par la microrugosité de la surface. Zhang et Nancollas<sup>9,12</sup> confirment que la présence d'impuretés diminue la vitesse de dissolution, mais cette diminution ne permet pas d'expliquer toute la variation de la vitesse au cours du temps. Ces auteurs pensent que la diminution de la vitesse de dissolution est due à la disparition de dislocations à la surface des particules durant la dissolution. Pour tenir compte de cet effet, ils introduisent un facteur  $\rho$  appelé "activité de surface" qui est une fonction de la masse cristalline dissoute. Ce facteur diminue d'autant plus rapidement que la saturation est proche de 1.

Gray<sup>69</sup> a une approche quelque peu différente. Selon lui, la rapide décroissance de la vitesse de dissolution de HAP est due à une accumulation des produits de dissolution à la surface des particules, et formation d'une couche de phosphate de calcium. Thomann et al.<sup>73</sup> proposent que l'épaisseur de cette couche augmente jusqu'à ce que le système atteigne un régime stationnaire. La formation de cette couche est d'autant plus rapide qu'il y a déjà des ions calcium et phosphate en solution, et que le pH est bas. La couche est caractérisée par le rapport  $D_{Ca}/\delta$  où  $D_{Ca}$  est le coefficient de diffusion

apparent du calcium dans cette couche, et  $\delta$  est l'épaisseur de la couche. Ce rapport est indépendant du pH. La formation de cette couche est étayée par des mesures de Gramain et al.<sup>72,75</sup> et Thomann et al.<sup>70</sup>. Gramain et al.<sup>75</sup> ont montré que la surface de l'émail et de l'hydroxyapatite adsorbait de grandes quantités de ions calcium et de ions phosphates. Thomann et al.<sup>70</sup>, et Gramain et al.<sup>72</sup> ont mesuré le flux des ions hydronium et calcium au début de la dissolution d'hydroxyapatite et d'émail, et montré que la surface adsorbait des ions calcium. Cette adsorption est d'autant plus rapide que le pH est bas. Par ailleurs, Thomann et al.<sup>70</sup> ont montré que la dissolution de HAP était initialement plus lente pour une poudre sèche que pour une poudre préalablement équilibrée dans une solution saturée. Bien que cela puisse être simplement dû à un effet de mouillage/désagglomération de la poudre, ces auteurs en concluent que la présence de ions adsorbés sur la surface sèche ralentit la vitesse de dissolution initiale. Tout comme Christoffersen et Christoffersen<sup>4</sup>, tous les auteurs précités dans ce paragraphe constatent que la vitesse de dissolution de HAP est trop petite pour être limitée par le transport des ions hydronium. Ils en concluent que la dissolution est limitée par le transport des ions calcium à travers la couche interfaciale. Cependant, tout comme Christoffersen et Christoffersen, leur démonstration n'est pas claire. Par exemple, Gramain et al.<sup>72</sup> calculent le flux de ions hydronium en supposant que l'épaisseur de la couche de diffusion est de 10  $\mu\text{m}$  alors que la surface spécifique est de 1.22  $\text{m}^2/\text{g}$ , ce qui, en supposant que leurs particules sont non-poreuses, donne une taille moyenne approximative de 0.8  $\mu\text{m}$ . A un pH de 5.0, le flux d'ions hydronium mesuré est de  $2.01 \cdot 10^{-7}$  moles/s g. En supposant que le pH à la surface des particules de HAP est de 8.73 (pH d'équilibre de l'hydroxyapatite dans de l'eau), le calcul du flux de diffusion des ions hydronium donne (équation (2.42)):  $j \approx 1.22 (10^{-8}/0.8 \cdot 10^{-6}) (10^{-5} - 10^{-8.73}) = 1.5 \cdot 10^{-7}$  moles/s g, soit une valeur quasiment identique. De plus, ces auteurs concluent que la dissolution de HAP est limitée par un processus de surface parce que la vitesse de dissolution devient indépendante de la vitesse d'agitation à partir d'une certaine vitesse. Cette remarque est paradoxale puisque la surface spécifique de leur poudre (1.22  $\text{m}^2/\text{g}$ ) est suffisamment grande pour que l'épaisseur de la couche de diffusion de chaque particule soit égale à son rayon (v. équ. 2.30). En fait, le palier apparaît probablement lorsque l'agitation est suffisamment grande pour empêcher toute sédimentation de la poudre au fond du réacteur. De plus, les auteurs cités ci-dessus ne mentionnent pas avoir tenu compte de la distribution de tailles de particules. Il semble qu'ils ont tous considérés avoir une poudre monodisperse. Or, la comparaison des figures 2.23 (a) et (b) montre que cet effet est très important. Il est donc possible que la diminution de la vitesse de dissolution en fin de réaction soit simplement due à des effets liés à la morphologie de la poudre de  $\beta$ -TCP. Cependant, on ne peut pas écarter la possibilité que lorsque la vitesse de dissolution des particules de  $\beta$ -TCP devient suffisamment faible, un phosphate de calcium plus stable (HAP) précipite à la surface des particules de  $\beta$ -TCP, diminuant ainsi la vitesse de dissolution. Nos résultats ne nous permettent pas non plus d'écarter les explications de Zhang et Nancollas<sup>9,12</sup> qui supposent que la vitesse de dissolution diminue à cause de la diminution du nombre de défauts de surface (dislocations).



**Figure 2.23:** Diminution de la vitesse de dissolution  $j$  d'une poudre de  $\beta$ -TCP à différentes saturations initiales. La poudre est considérée comme étant (a) monodisperse et (b) polydisperse. Les carrés noirs correspondent aux points représentés sur la figure 2.21, c'est à dire à la vitesse de dissolution initiale ( $= j_0^*$ ). Saturation: voir équation (2.59).

Dans tous les cas, nos résultats montrent que la vitesse de dissolution de  $\beta$ -TCP est limitée par le transport des ions hydronium, et peut être décrite par une loi de type "polygermination en surface", loi décrivant habituellement la dissolution de HAP. La réaction de dissolution de  $\beta$ -TCP s'écrit:

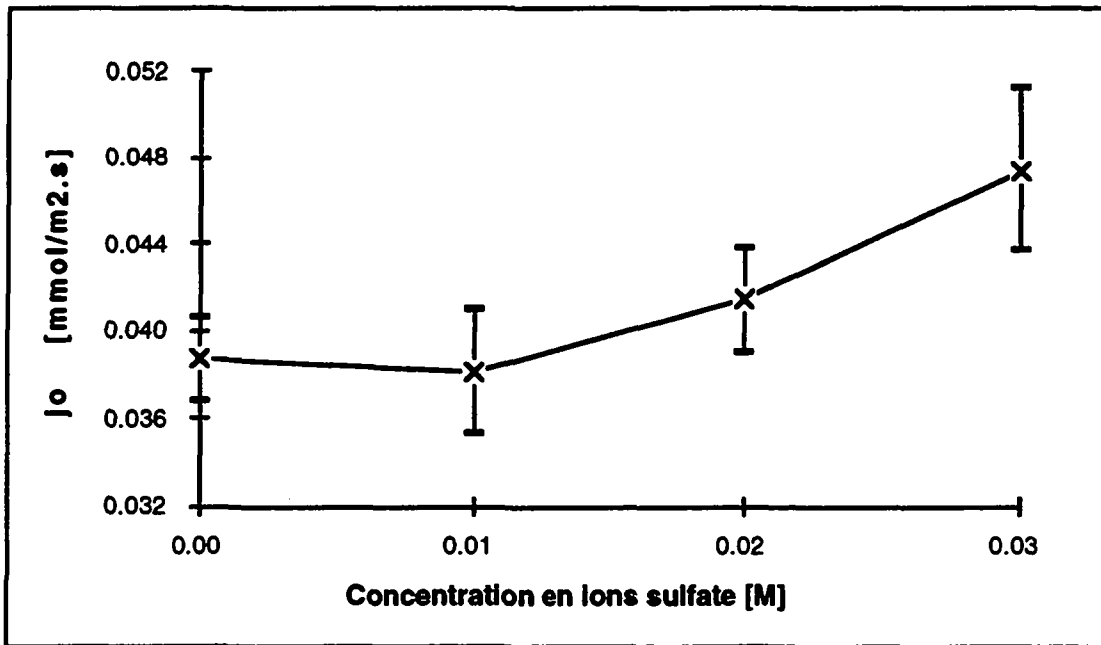
$$j = \Sigma (\Phi_i D_{H^+} (H^+)^{0.82} / 4r_i) (1 - S_{TCP})^{2/3} (-\ln S_{TCP})^{1/6} \exp[k_4 / (\ln S_{TCP})] \quad (2.65)$$

ou de manière plus simple:

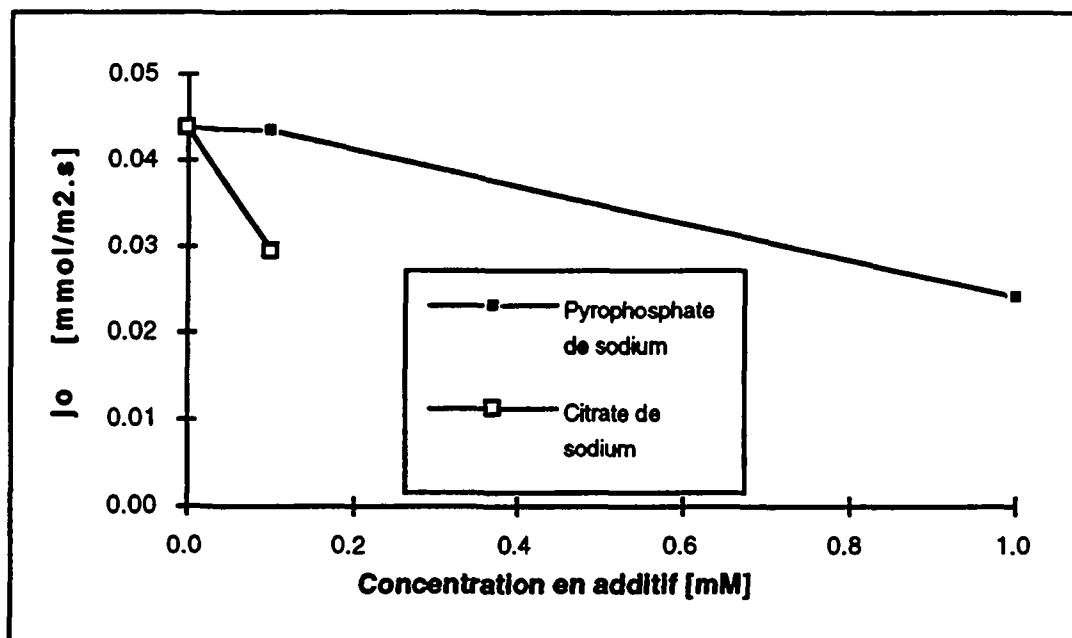
$$j = \Sigma (\Phi_i D_{H^+} (H^+)^{0.82} / 4r_i) (1 - S_{TCP})^{8.3} \quad (2.66)$$

#### 2.4.2.2. Effet des ions sulfate, pyrophosphate et citrate

La figure 2.24 représente l'influence des ions sulfate sur la vitesse de dissolution de  $\beta$ -TCP. La vitesse augmente lorsque la concentration en sulfate augmente. Cette augmentation est significative, mais faible. L'effet des ions pyrophosphate et citrate est nettement plus important (v. fig. 2.25). La présence de 0.0001 M en citrate de sodium et de 0.001 M en pyrophosphate de sodium diminuent la vitesse de dissolution de  $\beta$ -TCP de plus de 30%.



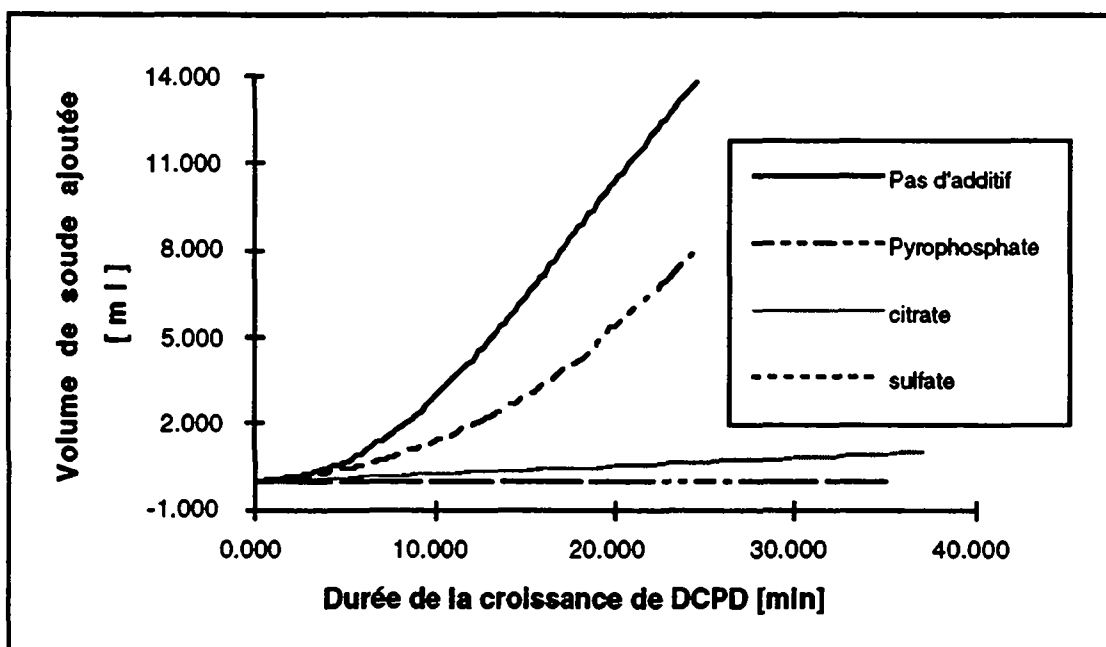
**Figure 2.24:** Effet de la concentration en ions sulfate sur la vitesse de dissolution initiale de  $\beta$ -TCP. pH = 4.20. Saturation initiale nulle. Les barres verticales correspondent à l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne.



**Figure 2.25:** Effet de la concentration en additif sur la vitesse de dissolution initiale de  $\beta$ -TCP. pH = 4.10. Saturation initiale nulle.

### 2.4.3. Etude la croissance de DCPD

La figure 2.26 représente l'effet d'une concentration de 0.001 M en ions sulfate, citrate et pyrophosphate sur la vitesse de croissance de cristaux de DCPD. L'effet des ions sulfate est modéré par rapport à l'effet des ions citrate et pyrophosphate, mais reste néanmoins significatif. L'effet des ions sulfate a été quantifié par la détermination du temps nécessaire pour que 0.7 g de DCPD aient précipité (7 fois la masse de DCPD initiale). En absence de ions sulfate, ce temps est de  $7.9 \pm 0.9$  min (95% de confiance); en présence de ions sulfate, ce temps est de  $12.6 \pm 1.3$  min. La vitesse de croissance du DCPD est donc 1.5 fois plus rapide en absence d'une concentration de 1 mM en ions sulfate. Les ions pyrophosphate ont inhibé totalement la croissance des cristaux de DCPD pendant 35 minutes. Cela confirme les résultats obtenus par Marshall et Nancollas<sup>19</sup>. Les ions citrate ont également une influence sur la croissance de DCPD. Cet effet est cependant plus faible que celui observé avec les ions pyrophosphate. Un tel résultat a été obtenu lors d'essais de croissance de HAP<sup>17</sup>.



**Figure 2.26:** Effet de divers additifs sur la vitesse de croissance de DCPD. Concentration en additif: 1 mM. pH = 4.50. Force ionique: 0.25 M. Concentrations initiales:  $[Ca]_{tot} = [P]_{tot} = 0.05$  M. Température = 25°C.

L'équation 2.49 qui décrit la croissance en spirale de cristaux a été appliquée à nos courbes de croissance de DCPD. Un exemple typique est représenté sur la figure 2.27. La vitesse de croissance augmente très rapidement au début de l'essai, puis diminue lentement et linéairement. La première partie de la courbe est considérée comme une période transitoire. La pente de la droite moyennée sur tous les essais est de  $1.95 \pm 0.43$  (95% de confiance). La grande erreur sur notre pente provient probablement de la mauvaise qualité de notre poudre initiale (peu homogène, impuretés). Cette pente est en accord avec la valeur attendue (= 2) et les résultats des autres études sur la croissance de DCPD.

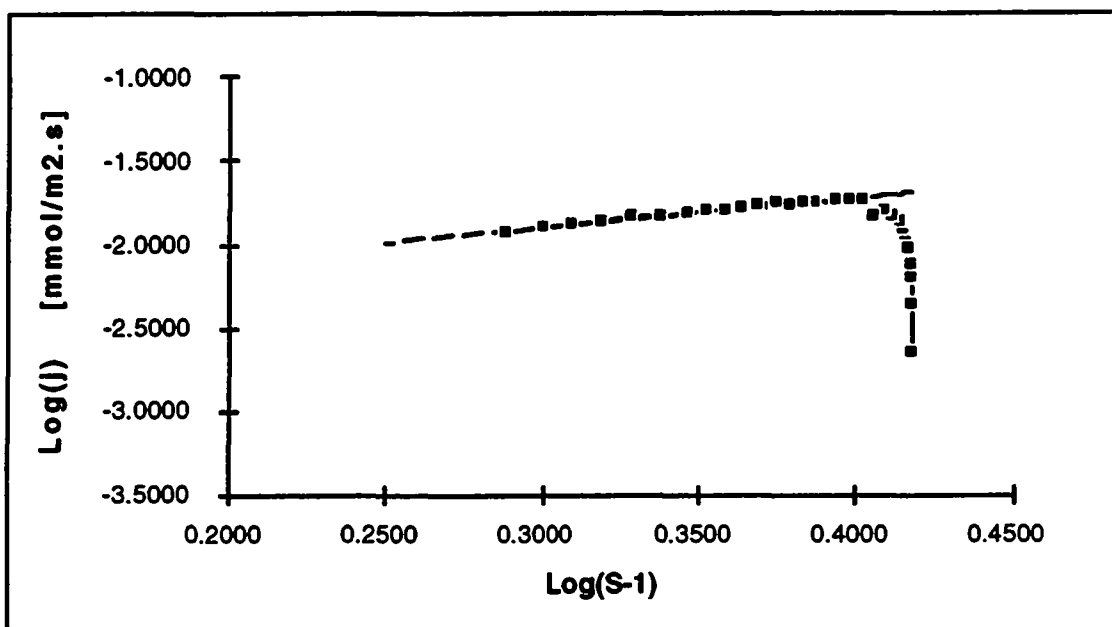


Figure 2.27: Application de l'équation 2.49 à une expérience de croissance de DCPD. pH = 4.50. Force ionique: 0.25 M. Concentrations initiales:  $[Ca]_{tot} = [P]_{tot} = 0.05$  M. Température = 25°C.

En conclusion, ces résultats de croissance de DCPD permettent d'expliquer l'effet des ions sulfate et pyrophosphate sur la prise des ciments à base de  $\beta$ -TCP - MCPM -  $H_2O$ . L'augmentation du temps de prise est dû à l'inhibition de la croissance des cristaux de DCPD par ces deux ions. Le fait que le CSH et le CSD aient eu un effet aussi important que le CPP sur le temps de prise de ciments  $\beta$ -TCP - MCPM -  $H_2O$  provient peut-être de la plus petite solubilité du CPP par rapport à celle de CSH et CSD. La relation observée entre l'inhibition de la croissance cristalline de DCPD et l'allongement du temps de prise de ciments ouvre de nouveaux horizons: il est raisonnable de penser que la plupart, sinon tous les inhibiteurs de la croissance de DCPD sont utilisables comme retardateurs de prise de nos ciments. En particulier, il est probable que les ions citrate sont des retardateurs de prise des ciments  $\beta$ -TCP - MCPM -  $H_2O$ .

## 2.5. Conclusions

La dissolution de  $\beta$ -TCP peut être décrite par une loi de type "polygermination en surface", loi décrivant généralement la dissolution de HAP. Cette réaction est limitée par la diffusion des ions hydronium de la solution vers la surface des particules de  $\beta$ -TCP. Cela signifie que la vitesse de dissolution est *grosso modo* proportionnelle à la concentration en ions hydronium en solution.

Les ions sulfate augmentent la vitesse de dissolution de  $\beta$ -TCP, contrairement aux ions citrate et pyrophosphate. Ces effets restent toutefois très faibles par rapport à ceux enregistrés lors des essais de croissance de DCPD. Dans ce cas, les trois ions inhibent la croissance cristalline. L'efficacité de ces ions est dans l'ordre: pyrophosphate > citrate > sulfate. Les études de solubilité montrent que les ions sulfate modifient la solubilité des orthophosphates de calcium, mais en-dehors de la plage de pH impliquée lors de la prise des ciments. De ce fait, l'effet de CSH, CSD et CPP sur la prise des

ciments composés de mélanges  $\beta$ -TCP/MCPM/H<sub>2</sub>O est attribué à l'inhibition de la croissance cristalline de DCPD par les ions sulfate et pyrophosphate.

Les études de croissance cristalline de DCPD montrent que la cinétique peut être décrite par une loi de type "croissance en spirale", en accord avec les observations précédemment faites dans la littérature.

Finalement, les études présentées dans ce chapitre suggèrent que la plupart, sinon tous les inhibiteurs de la croissance de cristaux de DCPD sont utilisables comme retardateurs de la prise des ciments composés de mélanges  $\beta$ -TCP/MCPM/H<sub>2</sub>O et  $\beta$ -TCP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O.

## 2.6. Annexes

### 2.6.1. Calculs de solubilité

Dans les calculs détaillés ci-dessous, les parenthèses courbes correspondent à l'activité du ion en solution. Exemple: (Ca<sup>2+</sup>)  $\rightleftharpoons$  activité du ion Ca<sup>2+</sup>. Les parenthèses crochet indiquent une concentration.

#### 2.6.1.1. Solubilité des phosphates de calcium dans le système Ca(OH)<sub>2</sub> - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O.

Le système contient quatre concentrations inconnues, à savoir [H<sup>+</sup>], [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>], [Ca<sup>2+</sup>] et [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]. Les quatre conditions qui permettent de calculer les concentrations à l'équilibre sont:

- 1° Le pH est imposé ( $[H^+] = 10^{-pH/\gamma(H^+)}$ )
- 2° L'équation d'équilibre de solubilité du phosphate de calcium considéré est satisfaite (équilibres 2.18 à 2.23).
- 3° La balance ionique est nulle (équation 2.6).
- 4° La concentration en ion sulfates est imposée soit à une valeur correspondant à l'équilibre de solubilité du sulfate de calcium hémihydraté (équilibre 2.24), ou du sulfate de calcium dihydraté (équilibre 2.25).

#### 2.6.1.2. Solubilité du sulfate de calcium hémihydraté et dihydraté dans le système Ca(OH)<sub>2</sub> - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O.

Les quatres conditions à appliquer sont quasiment identiques à celles présentées ci-dessus:

- 1° Le pH est imposé ( $[H^+] = 10^{-pH/\gamma(H^+)}$ )
- 2° L'équation d'équilibre de solubilité du sulfate de calcium hémihydraté ou dihydraté est satisfaite (équilibre 2.24 et 2.25).
- 3° La balance ionique est nulle (équation 2.6).
- 4° La concentration en ion phosphates est imposée soit à une valeur correspondant à l'équilibre de solubilité du phosphate de calcium considéré (équilibre 2.18 à 2.23), soit à une valeur nulle.

### 2.6.1.3. Etude de la dissolution de $\beta$ -TCP et de la croissance de DCPD dans le système $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ .

Ce système contient six inconnues:  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ ,  $[\text{Na}^+]$ ,  $[\text{NO}_3^-]$  et  $[\text{SO}_4^{2-}]$ . Les conditions s'appliquant à ce système sont:

- 1° Le pH est imposé ( $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}/\gamma(\text{H}^+)$ )
- 2° Le rapport molaire Ca/P de la solution est identique à celui du solide.
- 3° La balance ionique est nulle (équation 2.6).
- 4° La concentration en ion sulfates est imposée à une valeur consigne  $C_1$ .
- 5° La concentration en ion sodium totale ( $= [\text{Na}]_{\text{tot}}$ ) est imposée à une valeur consigne  $C_2$
- 6° La concentration en ion nitrate totale ( $= [\text{NO}_3^-]_{\text{tot}}$ ) est imposée à une valeur consigne  $C_3$ .

Dans le cas de la *dissolution de  $\beta$ -TCP*, les conditions 4°, 5° et 6° s'écrivent:

- 4°  $C_1 = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{tot}} = [\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{CaSO}_4^*]$
- 5°  $C_2 = [\text{Na}]_{\text{tot}} = [\text{NaNO}_3]^* = [\text{Na}^+]$
- 6°  $C_3 = [\text{NO}_3^-]_{\text{tot}} = [\text{NaNO}_3]^* + \text{CHNO}_3 \text{ V}_{\text{HNO}_3} / \text{V}_{\text{solution}} = [\text{NO}_3^-]$

où  $[\text{NaNO}_3]^*$  correspond à la concentration en nitrate de sodium dans la solution de dissolution;  $\text{CHNO}_3$  est la concentration de la solution d'acide nitrique utilisée pour garder le pH constant lors de la dissolution;  $\text{V}_{\text{HNO}_3}$  est le volume de la solution d'acide nitrique ajouté; et  $\text{V}_{\text{solution}}$  est le volume de la solution de dissolution. Avec les équilibres 2.7 à 2.17, les équations correspondant aux conditions 5° et 6° peuvent être réarrangées de telle sorte que:

$$(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{tot}}}{\frac{(\text{H}^+)^2}{k_{13}k_{14}} + \frac{(\text{H}^+)}{\gamma_{\text{HSO}_4}k_{14}} + \frac{1}{\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}} + k_{15}(\text{Ca}^{2+})} \quad (2.71)$$

$$(\text{Na}^+) = [\text{Na}^+]_{\text{tot}} \gamma(\text{Na}^+) \quad (2.72)$$

$$(\text{NO}_3^-) = [\text{NO}_3^-]_{\text{tot}} \gamma(\text{NO}_3^-) \quad (2.73)$$

Dans le cas de la *croissance de DCPD*, les conditions 5° et 6° s'écrivent légèrement différemment:

- 5°  $C_2 = [\text{Na}]_{\text{tot}} = [\text{NaNO}_3]^* + \text{CNaOH V}_{\text{NaOH}} / \text{V}_{\text{solution}} = [\text{Na}^+]$
- 6°  $C_3 = [\text{NO}_3^-]_{\text{tot}} = [\text{NaNO}_3]^* = [\text{NO}_3^-]$

où  $\text{CNaOH}$  est la concentration de la solution de soude utilisée pour garder le pH constant lors de la dissolution, et  $\text{V}_{\text{NaOH}}$  est le volume de la solution de soude ajoutée. Par contre, les équations (2.72) et (2.73) restent valables.

Lors des calculs de dissolution de  $\beta$ -TCP et de croissance de DCPD, il a été supposé que le complexe  $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_2$  était présent en quantité négligeable. Selon Vereecke et al.<sup>24</sup>, cette hypothèse est valable à un pH supérieur à 4. Ces auteurs ont en effet montré que ce complexe représente moins de 1% de la quantité de phosphate totale au-dessus d'un pH de 4. Cette hypothèse permet d'accélérer énormément les calculs, car cela évite les équations de degré 3.



## 2.7. Bibliographie

- 1 Mirtchi A.A., Lemaître J., Terao N., "Calcium Phosphate Cements: Study of the  $\beta$ -Tricalcium Phosphate - Monocalcium Phosphate System", *Biomaterials* 10(Sept.), 475-480, 1989.
- 2 Mirtchi A.A., Lemaître J., Munting E., "Calcium Phosphate Cements: Action of Setting Regulators on the Properties of the  $\beta$ -Tricalcium Phosphate - Monocalcium Phosphate Cements", *Biomaterials* 10(Nov.), 635-638, 1989.
- 3 Mirtchi A.A., Lemaître J., Munting E., "Microstructure and Strength Development in Calcium Phosphate Biocements", *Advanced Materials and Processes* 2, 797-802, 1990.
- 4 Christoffersen J, Christoffersen M.R., Kjaergaard N., "Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite in water at constant pH", *Journal of Crystal Growth*, 43, 501-511, 1978.
- 5 Christoffersen J, "Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite III. Nucleation-controlled dissolution of a polydisperse sample of crystals", *Journal of Crystal Growth*, 49, 29-44, 1980.
- 6 Christoffersen J, Christoffersen M.R., "Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite IV. The effect of some biologically important inhibitors", *Journal of Crystal Growth*, 53, 42-54, 1981.
- 7 Christoffersen J, Christoffersen M.R., "Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite V. The acidity constant for the hydrogen phosphate surface complex", *Journal of Crystal Growth*, 47, 671-679, 1979.
- 8 Budz J.A., LoRe M., Nancollas G.H., "Hydroxyapatite and carbonated apatite as models for the dissolution behavior of human dental enamel", *Advanced Dental Research*, 1(2), 314-321, 1987.
- 9 Zhang J., Nancollas G.H., "Dissolution kinetics of calcium phosphates involved in biomineralization", in "Advances in industrial crystallization" edited by J. Garside, R.J. Davey and A.G. Jones, Butterworth-Heinemann, 1991.
- 10 Fleisch H., Maerki J., Russel R.G.G., "Effect of Pyrophosphate on Dissolution of Hydroxyapatite and Its Possible Importance in Calcium Homeostasis", *Pro. Soc. Exp. Biol. Med.*, 122, 317-320, 1966.
- 11 Verbeeck R.M.H., Devenyns A.H., "The effect of the solution Ca/P ratio on the kinetics of dissolution of octocalcium phosphate at constant pH", *Journal of Crystal Growth*, 102, 647-657, 1990.
- 12 Zhang J., Nancollas G.H., "Dissolution deceleration of calcium phosphate crystals at constant undersaturation", *Journal of Crystal Growth*, 123, 59-68, 1992.
- 13 Christoffersen J, Christoffersen M.R., "Spiral growth and dissolution models with rate constants related to the frequency of partial dehydration of cations and to the surface tension", *Journal of Crystal Growth*, 87, 41-50, 1988.
- 14 Christoffersen M.R., Christoffersen J., "The kinetics of crystal growth and dissolution of calcium monohydrogen phosphate dihydrate", *Journal of Crystal Growth*, 87, 51-61, 1988.
- 15 Fleisch H., Neuman W.F., Mechanisms of calcification: role of collagen, polyphosphates, and phosphatase", *American Journal of Physiology*, 200, 1296-1300, 1961.
- 16 Eidelman N., Meyer J.L., Brown W.E., "Effect of Pyrophosphate on Growth of OCP and OHAp Crystals", *Journal of Dental Research*, 69, 119, Abstract 83,1990.
- 17 Meyer J.L., "Can Biological Calcification Occur in the Presence of Pyrophosphate?", *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 231(1), 1-8, 1984.
- 18 Sharma V.K., Johnsson M., Sallis J.D., Nancollas G.H., "Influence of Citrate and Phosphocitrate on the Crystallization of Octocalcium Phosphate", *Langmuir*, 8, 676-679, 1992.
- 19 Marshall R.W., Nancollas G.H., "The Kinetics of Crystal Growth of Dicalcium Phosphate Dihydrate" *Journal of Physical Chemistry*, 73(11), 3838-3844, 1969.
- 20 Cartier P.H., Thuillier L., "Measurement of Inorganic Pyrophosphate in Biological Fluids and Bone Tissues", *Analytical Biochemistry*, 61, 416-428, 1974.

- 21 van Mullem P.J., Maltha J.C., "Histology of bone: a synopsis", in "Bioceramics of Calcium Phosphate", edited by K. de Groot, CRC Press, Boca Raton, chapter 3, 53-78, 1983.
- 22 Johnsson M.S.A., Richardson C.F., Sharma V.K., Sallis J.D., Nancollas G.H., "Phosphocitrate and Citrate Effects on Calcium Phosphate Crystal Growth", *Journal of Dental Research*, 69, 119, Abstract 83, 1990.
- 23 Lindsay W.L., *Chemical Equilibria in Solids* (Wiley, New York, 1979).
- 24 Vereecke G., Lemaître J., Calculation of the solubility diagrams in the system  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KOH-HNO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , *J. Crystal growth*, 104, 820-832, 1990.
- 25 Gregory T.M., Moreno E.C., Brown W.E., "Solubility of  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in the system  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 5, 15, 25 and 37.5°C", *J. Res. Natl. Bur. Std. (US)*, 74A, 461, 1970.
- 26 Chughtai A., Marshall R., Nancollas G.H., "Complexes in Calcium Phosphate Solutions", *J. Phys. Chem.*, 72, 208, 1968.
- 27 Mesmer R.E., Baes C.F., Jr., "Phosphoric Acid Dissociation Equilibria in Aqueous Solutions to 300°C", *J. Solution Chem.*, 3, 307, 1974.
- 28 Wood R.H., Platford R.F., "Free energies of aqueous mixtures of  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{NaClO}_4$ : evidence for the species  $(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^{2-}$ ", *J. Solution Chem.*, 4, 977, 1975.
- 29 Sweeton F.H., Mesmer R.E., Baes C.F., Jr., "Acidity Measurements at Elevated Temperatures. VII. Dissociation of Water", *J. Solution Chem.*, 3, 307, 1974.
- 30 Klepetsanis P.G., Koutsoukos P.G., "Spontaneous precipitation of calcium sulfate dihydrate at conditions of sustained supersaturation", *Journal of Colloid and Interface Science*, 143(2), 299-308, 1991.
- 31 McDowell H., Brown W.E., Sutter J.R., "Solubility study of calcium hydrogen phosphate. Ion-pair formation", *Inorg. Chem.*, 10, 1638-1643, 1971.
- 32 Gregory T.M., Moreno E.C., Patel J.M., Brown W.E., "Solubility of  $\beta$ -TCP in the system  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 5, 15, 25 and 37.5°C", *J. Res. Natl. Bur. Std. (US)*, 78A(6), 667-674, 1974.
- 33 Kielland J., "Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions", *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1675, 1937.
- 34 Vieillard P., Tardy Y., "Thermochemical properties of phosphates", in: *Phosphate Minerals*, Eds. J. O. Nriagu and P.B. Moore (Springer, Berlin, 1984) pp. 171-198.
- 35 Nielsen A.E., "Electrolyte crystal growth mechanisms", *Journal of Crystal Growth*, 67, 289-310, 1984.
- 36 Nielsen A.E., "Transport Control in Crystal Growth from Solution", *Croatica Chemica Acta*, 53(2), 255-279, 1980.
- 37 Einstein A., "über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten", *Ann. Physik*, 4/17, 549-560, 1905.
- 38 Nernst W., "Zur Kinetik der in Lösung Befindlichen Körper", *Z. physik. Chem.*, 2, 613-637, 1888.
- 39 Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C., "The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces", *Phil. Trans. A*, 243, 299-358, 1951.
- 40 Zhang J., Nancollas G.H., "Interpretation of dissolution kinetics of dicalcium phosphate dihydrate", *Journal of Crystal Growth*, 125, 251-269, 1992.
- 41 Hillig W.B., "A derivation of classical two-dimensional nucleation kinetics and the associated crystal growth laws", *Acta Metallurgica*, 14, 1868-1869, 1966.
- 42 Chen W.C., Nancollas G.H., "The Kinetics of Dissolution of Tooth Enamel - A Constant Composition Study", *Journal of Dental Research*, 65(5), 663-668, 1986.
- 43 Margolis H.C., Moreno E.C., "Kinetic and Thermodynamic Aspects of Enamel Demineralization", *Caries Research*, 19, 22-35, 1985.
- 44 Margolis H.C., Murphy B.J., Moreno E.C., "Development of Carious-Like Lesions in Partially Saturated Lactate Buffers", *Caries Research*, 19, 36-45, 1985.
- 45 Werness P.G., Bergert J.H., Smith L.H., "Crystalluria", *Journal of Crystal Growth*, 53, 166-181, 1981.

- 46 Lindsay W.L., Stephenson H.F., "Nature of the Reactions of Monocalcium Phosphate Monohydrate in Soils: I. The Solution That Reacts with the Soil", Soil Science Society Proceedings, 12-18, 1959.
- 47 Lindsay W.L., Stephenson H.F., "Nature of the Reactions of Monocalcium Phosphate Monohydrate in Soils: II. Dissolution and Precipitation Reactions Involving Iron, Aluminium, Manganese, and Calcium", Soil Science Society Proceedings, 18-22, 1959.
- 48 Lehr J.R., Brown W.E., Brown E.H., "Chemical Behavior of Monocalcium Phosphate Monohydrate in Soils", Soil Science Society Proceedings, 3-7, 1959.
- 49 Brown W.E., "Behavior of slightly soluble calcium phosphates as revealed by phase-equilibrium calculations", Soil Science, 90, 51-57, 1960.
- 50 Nancollas G.H., Wefel J.S., "The effect of stannous fluoride, sodium fluoride and stannous chloride on the crystallization of dicalcium phosphate dihydrate at constant pH", Journal of Crystal Growth, 23, 169-176, 1974.
- 51 Frèche M., Heughebaert J.C., "Calcium phosphate precipitation in the 60-80°C range", Journal of Crystal Growth, 94, 947-954, 1989.
- 52 Salimi M.H., Heughebaert J.C., Nancollas G.H., "Crystal Growth of Calcium Phosphates in the Presence of Magnesium Ions", Langmuir, 1, 119-122, 1985.
- 53 Füredi-Milhofer H., Brecevic L., Purgaric B., "Crystal Growth and Phase Transformation in the Precipitation of Calcium Phosphates", Faraday Disc. Chem. Soc., 61, 184-193, 1976.
- 54 Hohl H., Koutsoukos P.G., Nancollas G.H., "The crystallization of hydroxyapatite and dicalcium phosphate dihydrate; representation of growth curves", Journal of Crystal Growth, 57, 325-335, 1982.
- 55 Hlabse T., Walton A.G., "The nucleation of calcium phosphate from solution", Analytica Chimica Acta, 33, 373-377, 1965.
- 56 Lundager Madsen H.E., Thorvardarson G., "Precipitation of calcium phosphate from moderately acid solution", Journal of Crystal Growth, 66, 369-376, 1984.
- 57 De Rooij J.F., Heughebaert J.C., Nancollas G.H., "A pH Study of Calcium Phosphate Seeded Precipitation", Journal of Colloid and Interface Science, 100(2), 350-358, 1984.
- 58 Kosar-Grasic B., Purgaric B., Füredi-Milhofer H., "Precipitation of calcium phosphates from electrolyte solutions-VI", J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 1877-1880, 1978.
- 59 Koutsoukos P., Amjad Z., Tomson M.B., Nancollas G.H., "Crystallization of Calcium Phosphates. A Constant Composition Study", Journal of the American Chemical Society, 102(5), 1553-1557, 1980.
- 60 Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 64th Edition, 1983-1984.
- 61 Monma H., Ueno S., Kanazawa T., "Properties of Hydroxyapatite Prepared by the Hydrolysis of Tricalcium Phosphate", J. Chem. Tech. Biotechnol., 31, 15-24, 1981.
- 62 Monma H., Goto M., Kohmura T., "Effect of Additives on Hydration and Hardening of Tricalcium Phosphate", Gypsum & Lime, 188, 11-16, 1984.
- 63 Heughebaert J.-C., Zawacki S.J., Nancollas G.H., "The growth of octocalcium phosphate on beta tricalcium phosphate", Journal of Crystal Growth, 63, 83-90, 1983.
- 64 Kanazawa T., "Calcium orthophosphates", chapter 4, p 89, in "Inorganic phosphate materials", Materials Science Monographs 52, edited by T. Kanazawa, Elsevier, 1989.
- 65 Monma H., Ueno S., Tsutsumi M. "Effects of Water-soluble Additives on the Properties of Hardened Apatite", Gypsum & Lime, 156, 6-11, 1978.
- 66 Monma H., Takahashi T., Ushio H., Soeda S., Kiyosawa T., "Preparation and Properties of Porous Apatite by the Hydration and Hardening Method", Gypsum & Lime, 212, 25-28, 1988.
- 67 Bohner M., Lemaître J., "Etude de l'influence de la température sur la cinétique de dissolution de  $\beta$ -TCP", annexe 7.1.

- 68 White W., Nancollas G.H., "Quantitative Study of Enamel Dissolution Under Conditions of Controlled Hydrodynamics", *Journal of Dental Research*, 56(5), 524-530, 1977.
- 69 Gray J.A., "Kinetics of the Dissolution of Human Enamel in Acid", *Journal of Dental Research*, 41(3), 633-645, 1962.
- 70 Thomann J.M., Voegel J.C., Gramain Ph., "Kinetics of Dissolution of Calcium Hydroxyapatite Powder. III: pH and Sample Conditioning Effects", *Calcified Tissue International*, 46, 121-129, 1990.
- 71 Thomann J.M., Voegel J.C., Gramain Ph., "Kinetics of Dissolution of Calcium Hydroxyapatite Powder. IV. Interfacial Calcium Diffusion Controlled Process", *Calcified Tissue International*, 46, 121-129, 1990.
- 72 Gramain Ph., Thomann J.M., Gumpfer M., Voegel J.C., "Dissolution Kinetics of Human Enamel Powder: I. Stirring Effects and Surface Calcium Accumulation", *Journal of Colloid and Interface Science*, 128(2), 370-381, 1989.
- 73 Thomann J.M., Voegel J.C., Gumpfer M., Gramain Ph., "Dissolution Kinetics of Human Enamel Powder: II. A Model Based on the Formation of a Self-Inhibiting Surface Layer", *Journal of Colloid and Interface Science*, 132(2), 403-412, 1989.
- 74 Aileen Chin K.O., Nancollas G.H., "Dissolution of Fluorapatite. A Constant-Composition Kinetics Study", *Langmuir*, 7, 2175-2179, 1991.
- 75 Gramain Ph., Voegel J.C., Gumpfer M., Thomann J.M., "Surface Properties and Equilibrium Kinetics of Hydroxyapatite Powder near the Solubility Equilibrium", *Journal of Colloid and Interface Science*, 118(1), 148-157, 1987.

## Chapitre 3

**Etude des propriétés physico-chimiques de ciments préparés à partir de mélanges  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O: effets de leur composition, de la pureté et de la granulométrie de la poudre de  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.****3.0. Résumé**

Les propriétés physico-chimiques de ciments préparés à partir de mélanges  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O ont été étudiées en fonction de leur composition, de la pureté et de la granulométrie de la poudre de  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $\beta$ -TCP). Dans cette perspective, la concentration en acide phosphorique, le volume de liquide de gâchage, la température de calcination de la poudre de  $\beta$ -TCP, l'intensité de son broyage, et la fraction massique de  $\alpha$ -TCP ont été variés.

Les résultats montrent que les propriétés physico-chimiques des ciments sont intimement liées entre elles. Ainsi, la résistance en traction des ciments dépend de leur composition, de leur porosité et de leur microstructure, ces trois propriétés dépendant elles-mêmes de la concentration en acide phosphorique, du volume de liquide de gâchage et de la surface spécifique de la poudre de  $\beta$ -TCP.

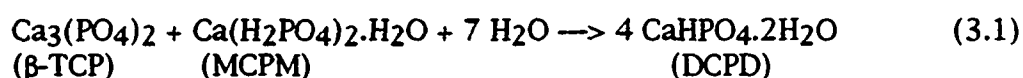
La résistance en traction est *grosso modo* proportionnelle à la concentration en acide phosphorique. Cela provient non seulement de l'augmentation de la fraction massique de phase liante (DCPD), mais aussi de l'affinage de la taille des cristaux de DCPD. Lorsque l'acide devient excédentaire par rapport au  $\beta$ -TCP, les cristaux de DCPD recristallisent en DCP, ce qui provoque une chute de la résistance en traction des ciments. L'augmentation du volume de liquide de gâchage a un effet similaire à celui observé dans les ciments Portland: le temps de prise et la porosité augmentent, alors que la résistance diminue. Dans le même temps se produit un grossissement de la taille des cristaux de DCPD. Un tel phénomène apparaît également lorsque la température de calcination de la poudre de  $\beta$ -TCP augmente, c'est-à-dire lorsque sa surface spécifique diminue. La résistance double quand la surface spécifique de la poudre de  $\beta$ -TCP passe de 1 à 5 m<sup>2</sup>/g.

Concernant le temps de prise, les résultats indiquent qu'il diminue lorsque la concentration des réactifs en solution ou que la réactivité des solides augmentent, c'est à dire lorsque la concentration en acide phosphorique, la fraction massique de  $\alpha$ -TCP ou la surface spécifique augmentent, ou que le volume de liquide de gâchage diminue.

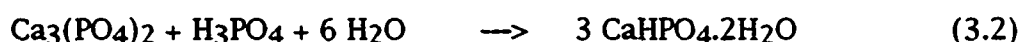
Ces résultats montrent finalement que si l'on désire maximiser la résistance en traction des ciments sans modifier leur temps de prise, il faut minimiser la réactivité de la poudre de  $\beta$ -TCP en abaissant sa surface spécifique.

### 3.1. Introduction

Lors de la dernière décennie, de nombreuses études ont été consacrées à de nouveaux ciments à base de phosphate de calcium<sup>1,2</sup>. Leur composition très proche de celle de la partie minérale des os et des dents les rend parfaitement compatibles et potentiellement utilisables comme substitut osseux. De plus, ils peuvent être mis en place *in situ* et remplir parfaitement la zone d'implant considérée. Les applications médicales potentielles sont nombreuses: obturations canalaires<sup>3-5</sup>, matériau d'implant pour des défauts périodontaux<sup>6</sup>, liant pour d'autres matériaux à base de phosphate de calcium<sup>7</sup>, et ciment de remplacement après des pertes osseuses dues à des traumatismes ou des abcès<sup>8</sup>. Par conséquent, la découverte récente par Mirtchi et al.<sup>9-11</sup> d'un nouveau ciment à base de phosphate de calcium a suscité un grand intérêt. Ce ciment est constitué d'un mélange de phosphate tricalcique  $\beta$  ( $\beta$ -TCP;  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), de phosphate monocalcique monohydraté (MCPM;  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) et d'eau. Les poudres de  $\beta$ -TCP et de MCPM se dissolvent et réagissent ensemble pour précipiter du phosphate dicalcique dihydraté (DCPD;  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) selon la réaction:



Le MCPM se dissout très rapidement, beaucoup plus que le  $\beta$ -TCP. De ce fait, sa cinétique de dissolution n'a pas ou peu d'importance sur la prise du ciment. Par conséquent, pour simplifier la préparation du ciment et améliorer son homogénéité, le MCPM peut être remplacé par un mélange de  $\beta$ -TCP et d'acide phosphorique. La réaction de prise devient:



Dans ce cas, la réaction de prise est constituée de trois étapes: (1) la dissolution de la poudre de  $\beta$ -TCP, (2) la germination et (3) la croissance de DCPD. Il est donc évident qu'une variation de la granulométrie et de la pureté de la poudre de  $\beta$ -TCP, ainsi que de la composition du ciment vont modifier les propriétés du ciment. Le but de ce chapitre est d'étudier l'effet de ces facteurs sur les propriétés physico-chimiques des ciments  $\beta$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  de manière à trouver les meilleures conditions pour atteindre un long temps de prise et une haute résistance en traction.

Les études de Mirtchi et al.<sup>9</sup> ont mis en évidence que la granulométrie de la poudre de  $\beta$ -TCP a un effet important sur la résistance en traction des ciments composés de mélanges  $\beta$ -TCP - MCPM -  $\text{H}_2\text{O}$ . Ces auteurs ont montré que la résistance en traction augmente lorsque la surface spécifique des poudres de  $\beta$ -TCP diminue. En outre, cette diminution abaisse la réactivité de la poudre et donc augmente le temps de prise des ciments. L'augmentation simultanée du temps de prise et de la résistance en traction lorsque la surface spécifique diminue est particulièrement intéressant, car le temps de prise et la résistance en traction de ces ciments sont de manière générale trop faibles. Un moyen pour diminuer la surface spécifique est d'augmenter la température de calcination de la poudre de  $\beta$ -TCP. Cette augmentation est limitée par la transformation de  $\beta$ -TCP en  $\alpha$ -TCP qui varie entre 1120°C et 1200°C selon les auteurs<sup>11-18</sup>. Le  $\alpha$ -TCP n'est pas désirable car son apparition provoque une diminution de la résistance en traction du  $\beta$ -TCP<sup>19</sup> (probablement due à la différence de densité entre  $\beta$ -TCP et  $\alpha$ -TCP: 3.067 g/cc<sup>20</sup> contre 2.863 g/cc<sup>21</sup>), et une augmentation de la réactivité. En effet, le  $\alpha$ -TCP est métastable à température ambiante<sup>22</sup>. Il est de ce fait beaucoup

plus soluble<sup>23</sup> et beaucoup plus réactif<sup>24</sup> que la forme  $\beta$ . La vitesse de transformation de la forme  $\alpha$  à la forme  $\beta$  est beaucoup plus lente que la réaction inverse. Monma et Goto<sup>18</sup> ont ainsi montré que le  $\alpha$ -TCP ne se transformait pas en  $\beta$ -TCP à une vitesse de refroidissement de 120 à 1200°C /h, alors que la réaction inverse avait été observée à toutes les vitesses de chauffage. Il est donc facile d'obtenir du  $\alpha$ -TCP à température ambiante, ce d'autant plus que la température de transition de  $\beta$ -TCP en  $\alpha$ -TCP varie énormément suivant la pureté de la poudre de  $\beta$ -TCP et l'atmosphère du four. La présence de faibles quantités de silice<sup>12,14,25</sup> stabilise la forme  $\alpha$  au détriment de la forme  $\beta$ . Par contre, la présence de petits cations<sup>20</sup>, comme le magnésium<sup>26</sup>, ou d'une atmosphère humide favorise la forme  $\beta$ <sup>27</sup>. De ce fait, comme nous avons plusieurs fois dû changer de lots de matière première et de conditions de fabrication de la poudre de  $\beta$ -TCP, nous avons été parfois confrontés à la présence d'une certaine fraction de  $\alpha$ -TCP dans le  $\beta$ -TCP. Ces problèmes de pureté nous ont conduit à étudier l'effet de diverses fractions massiques de  $\alpha$ -TCP sur les propriétés des ciments.

Les poudres de  $\beta$ -TCP ont habituellement été calcinées à 1150°C ou 1200°C. Cette calcination provoque une forte agglomération de la poudre, car le domaine de température précité correspond à la plage de température optimum pour le frittage de  $\beta$ -TCP<sup>19,28</sup>. Les poudres doivent donc être désagglomérées par broyage mécanique. Le broyage diminue la limite de plasticité de la poudre de  $\beta$ -TCP (v. également la partie expérimentale), et augmente sa surface spécifique. On doit donc s'attendre à ce que le broyage de la poudre de  $\beta$ -TCP modifie les propriétés des ciments fabriqués avec une telle poudre.

La première partie de ce chapitre contient donc trois études consacrées aux effets de la pureté et de la granulométrie de la poudre de  $\beta$ -TCP sur les propriétés des ciments fabriqués à partir d'une telle poudre et d'une solution d'acide phosphorique. Ces études sont dans l'ordre: une étude sur l'effet de la température de calcination de la poudre de  $\beta$ -TCP, une étude sur l'effet du broyage de la poudre de  $\beta$ -TCP, et une étude sur l'effet d'impuretés de  $\alpha$ -TCP dans la poudre de  $\beta$ -TCP. Dans la seconde partie de ce chapitre, l'effet d'une variation de la composition du ciment a été étudiée. La concentration en acide phosphorique et le volume de liquide de gâchage ont été variés sur une large gamme de valeurs.

## 3.2. Partie expérimentale

### 3.2.1. Etude de l'influence de la poudre de $\beta$ -TCP

#### 3.2.1.1. Influence de la granulométrie de la poudre de $\beta$ -TCP

##### 3.2.1.1.1. Matériaux

200 g d'hydroxyapatite déficiente (DAP Merck; réf. 2143, n°917k11261443) ont été calcinés à 1000°C pendant 1 heure (montée en température: 600°C/h; descente: 300°C/h jusqu'à 800°C, puis refroidissement naturel). La poudre a ensuite été désagglomérée au mélangeur Turbula, à 42 RPM pendant 30 minutes, en présence de 10 billes d'alumine. Trois lots de 25 g et un lot de 75 g ont alors été prélevés et calcinés pendant 6 heures sous air sec à des températures de, respectivement, 1000°C, 1050°C, 1100°C et 1150°C (montée en température: 600°C/h; descente: 300°C/h jusqu'à 800°C, puis refroidissement naturel). Puis, les lots de 25 g ont été broyés dans 50 ml de 2-propanol avec un broyeur à pilon Fritsch ("Pulverisette 2") pendant 60

minutes. Le lot de 75 g a été divisé en 5 lots de 15 g. Chaque lot a été mélangé à 30 ml d'isopropanol, et broyé avec le broyeur "Pulverisette 2" pendant, respectivement, 0, 2, 4, 8 et 60 minutes. Tous les lots ont ensuite été séchés dans une étuve à 50°C, tamisés au tamis normalisé 250  $\mu$ m et homogénéisés au mélangeur Turbula pendant 10 minutes à 42 RPM. Finalement, les lots ont été recuits à 900°C pendant 1 heure pour éliminer les défauts créés par le broyage. Deux poudres de  $\beta$ -TCP supplémentaires ont été préparées. Elles ont été obtenues par calcination de 25 g de DAP (Merck; réf. 2143, n°917k11261443) à respectivement 900°C et 950°C. Aucun traitement supplémentaire n'a été effectué sur ces deux poudres.

### 3.2.1.1.2. Préparation des ciments

La poudre de phosphate tricalcique  $\beta$  a été ajoutée à la solution de gâchage dans un mortier en porcelaine. Le tout a été mélangé à l'aide d'une spatule souple pendant 30 secondes, puis placé dans une seringue de diamètre 12.5 mm dont le bout a été tronqué. Des mesures de temps de prise ont alors été effectuées au moyen de l'appareil décrit ci-dessous. Le temps de prise a été décompté depuis le moment où la poudre de  $\beta$ -TCP est ajoutée à la solution de gâchage. Une fois les échantillons durcis, ils ont été démoulés et placés dans une barquette remplie d'environ 2.5 ml d'eau déminéralisée, barquette elle-même placée dans une boîte en polystyrène. 24 heures plus tard, les échantillons ont été sortis et séchés à l'air jusqu'à poids constant. Les faces des échantillons ont alors été dressées de manière à avoir deux faces parallèles.

Les quantités utilisées sont de 1.5 g de  $\beta$ -TCP et 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique 2 M et d'acide sulfurique 0.1 M. L'allongement du temps de prise par ajout d'acide sulfurique (voir chapitre 4) a rendu possible le suivi de l'évolution du temps de prise suivant la fraction massique de  $\alpha$ -TCP. Trois échantillons de ciment ont été fabriqués pour chaque composition.

### 3.2.1.1.3. Caractérisations

#### Surface spécifique

La surface spécifique des poudres de  $\beta$ -TCP a été mesurée avec un appareil "Gemini 2360" de "Micromeritics". Les échantillons ont été dégazés sous hélium à 200°C pendant 1 heure. Les résultats ont été interprétés en utilisant le modèle d'adsorption BET.

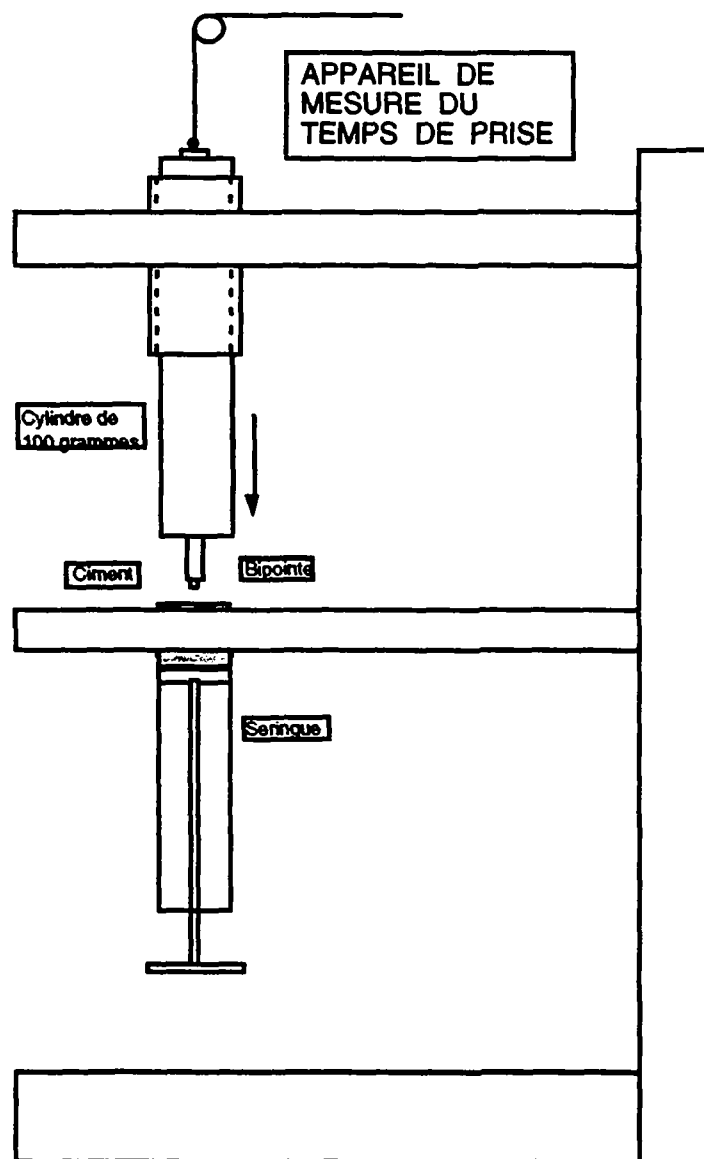
#### Limite de plasticité

La limite de plasticité d'une poudre est définie comme le volume de liquide minimum à lui ajouter pour qu'elle forme une pâte, c'est-à-dire pour que le mélange soit à la limite entre un état friable et un état plastique<sup>29</sup>. Physiquement, la limite de plasticité d'une poudre est atteinte lorsque toute la surface de la poudre est mouillée par le liquide. Cette limite dépend donc de la mouillabilité de la poudre par le liquide et de la granulométrie de la poudre. Si la mouillabilité de la poudre par le liquide augmente, la limite de plasticité diminue. Si la taille moyenne des particules de la poudre augmente, c'est à dire si la surface spécifique de la poudre diminue, la limite de plasticité diminue. Si la poudre est de plus en plus agglomérée, la limite de plasticité augmente, car les vides intra-agglomérats doivent être complètement remplis avant que le liquide commence à mouiller la surface extérieure des agglomérats. Deux poudres peuvent donc avoir la même surface spécifique, mais deux limites de plasticité différentes. La connaissance de la limite de plasticité et de la surface spécifique permet d'avoir une idée de l'agglomération de la poudre. Pratiquement, la limite de plasticité a été



mesurée en ajoutant à 1 g de poudre la quantité d'eau minimale pour atteindre un état plastique. La limite est définie par le rapport entre la quantité d'eau ajoutée et la masse de la poudre.

### Temps de prise



Le temps de prise est mesuré à l'aide d'un système similaire à l'appareil de Vicat. Des empreintes sont faites à intervalles réguliers à la surface du ciment à l'aide d'une aiguille de 2 mm de diamètre lestée par une masse de 100 g. A la pointe de l'aiguille est pratiqué un épaulement de 1 mm de diamètre et d'autant en hauteur. Le ciment est considéré comme durci lorsque la bipointe s'enfonce de moins d'un millimètre, c'est à dire lorsqu'elle ne laisse que l'empreinte de la pointe la plus fine sur le ciment. Des études sur la cinétique de prise des ciments nous ont montré que les mesures étaient non seulement très reproductibles, mais que, de plus, le temps de prise mesuré à l'aide de notre appareil correspondait au tout début de la précipitation de DCPD (v. annexe 7.4).

**Figure 3.1:** Schéma de l'appareil de mesure du temps de prise.

### Porosité

Les mesures de porosité utilisent le principe de la poussée d'Archimède. Les échantillons sont pesés à sec ( $m_s$ ) et après imprégnation sous vide avec du 2-propanol ( $m_i$ ). Le volume de la porosité ouverte ( $V_{po}$ ) est estimée à partir de la mesure de la quantité de 2-propanol absorbée lors de l'imprégnation. Chaque échantillon mis sur une nacelle est ensuite plongé dans un bécher rempli de 2-propanol reposant sur le plateau d'une balance tarée à 0. La poussée d'Archimède se lit directement sur l'écran ( $m_e + m_n$ ). La poussée d'Archimède est due au déplacement de liquide provoqué par l'échantillon et la nacelle. En faisant une mesure de la poussée d'Archimède

avec la nacelle seule ( $m_n$ ), il est facile d'en déduire le volume de l'échantillon ( $V_é$ ) et la porosité ouverte ( $P_o$ ). On a:

$$(m_i - m_s)/\rho = V_{po} \quad ((m_é + m_n) - m_n)/\rho = V_é \quad P_o = V_{po}/V_é$$

où  $\rho$  est la densité du 2-propanol. Donc, la porosité s'écrit:

$$P_o = (m_i - m_s)/m_é \quad (3.3)$$

Si la porosité fermée est nulle, ce qui est le cas pour nos échantillons, on peut calculer la densité intrinsèque ( $\rho_i$ ) de l'échantillon:

$$\rho_i = m_s/(V_é - V_{po}) = \rho m_s/(m_s + m_é - m_i) \quad (3.4)$$

#### Résistance en traction

Les mesures de résistance à la traction ont été faites selon l'essai "Brésilien" mis au point par Carneiro<sup>30</sup>. Cet essai consiste à soumettre un échantillon cylindrique de diamètre  $D$  et de longueur  $L$  à la compression selon un de ses plans diamétraux. Lorsque la charge de rupture  $P$  est dépassée, l'échantillon se fend suivant le plan diamétral parallèle à la charge. La résistance à la traction  $\sigma$  de l'échantillon est alors donnée par:

$$\sigma = 2P/\pi DL \quad (3.5)$$

La charge et le déplacement ont été mesurés avec une machine Instron 1361. La vitesse de déformation était de 0.5 mm/min. Des intercalaires en carton de 0.35 mm d'épaisseur (3% du diamètre) ont été placés entre l'échantillon et les deux plaques de compression, conformément aux recommandations formulées dans de nombreux articles<sup>31-34</sup>.

#### Résistance en traction corrigée

La résistance en traction dépend fortement de la porosité. Une telle dépendance ne permet pas de comparer la résistance en traction d'échantillons ayant différentes porosités en terme de résistance intrinsèque. La relation phénoménologique (3.6) définit une résistance en traction corrigée  $\sigma_o$  qui est indépendante de la porosité  $p$ .  $\sigma_o$  est la résistance en traction extrapolée à une porosité nulle, et  $\sigma$  la résistance en traction à la porosité  $p$ .

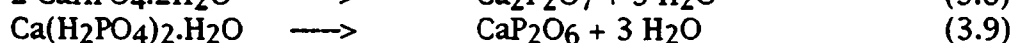
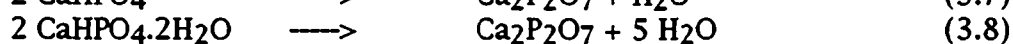
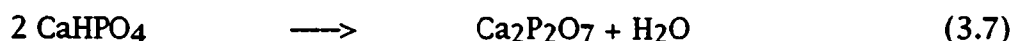
$$\sigma_o = \sigma/((1-p^{1/3})(1-p^{2/3})) \quad (3.6)$$

#### Taux de conversion

L'analyse des pertes de masse enregistrées lors des gravimétries des échantillons de ciment permet de déterminer leur composition. Deux cas doivent être distingués: le premier correspond à un défaut d'acide phosphorique par rapport au  $\beta$ -TCP dans l'équation (3.2), et le second à un excès d'acide phosphorique dans cette même équation. Dans chacun des deux cas, un "taux de conversion" qui rend compte de la composition du ciment hydraté est défini. Dans le premier cas, le taux de conversion "y" des ciments est défini comme la proportion de  $\beta$ -TCP ayant réagi lors de la prise. Ce taux de conversion donne une idée de la masse de DCPD précipitée. Cette définition garde un sens tant que la quantité d'acide phosphorique reste en défaut par rapport à la quantité de  $\beta$ -TCP selon l'équation (3.2). Dans ce cas, les phases

présentes dans le ciment sont le  $\beta$ -TCP non-consommé, la phase précipitée, à savoir le DCPD, et une phase amorphe dont la composition supposée est celle du MCPM. Cette phase permet de garder un bilan de masse global constant lors de la prise. Lorsque l'acide phosphorique est en excès par rapport au  $\beta$ -TCP selon l'équation (2), il y a non seulement disparition totale de  $\beta$ -TCP, mais aussi précipitation d'un deuxième composé, à savoir le phosphate dicalcique anhydre (DCP). Le taux de conversion "y" est égal alors à 100% et il faut définir un nouveau taux de conversion qui rende compte de la composition du ciment: ce taux "z" est défini comme étant la proportion de DCPD qui se transforme en DCP.

Les taux de conversion "y" et "z" sont calculés à partir de la perte d'eau des ciments ( $\Delta m^e$ ) lors d'une calcination à 500°C. Cette perte provient de la décomposition du DCPD et du DCP en pyrophosphate de calcium (CPP) et du MCPM en métaphosphate de calcium ( $\text{CaP}_2\text{O}_6$ )<sup>35</sup>:



Le détail de ces calculs est présenté dans l'annexe 7.2.

### Gravimétrie

Les mesures gravimétriques sont faites dans un four à moufle, de 1 litre de volume utile, à 500°C. La durée des cycles thermiques varie entre 4 et 12 heures suivant le temps qu'il faut pour atteindre une masse constante. La constance de masse avant la gravimétrie est également contrôlée. Il n'y a pas de circulation de gaz dans le four. La masse des échantillons est de 200 mg.

### Diffraction de rayons x

Toutes les mesures de diffraction de rayons x ont été effectuées avec un diffractomètre Siemens Kristalloflex 805, en utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre filtrée par du nickel, et à une vitesse angulaire ( $2\theta$ ) de 0.01 rad/s (4 secondes par pas de 0.04 degrés).

### Microscopie électronique à balayage

Les observations au microscope électronique ont été effectuées avec un microscope Cambridge S360, à une tension d'accélération de 5 kV. Les échantillons ont été recouverts par une couche d'or de 20 nanomètres d'épaisseur.

#### 3.2.1.2. Influence de la présence de $\alpha$ -TCP dans la poudre de $\beta$ -TCP

##### 3.2.1.2.1. Matériaux

La poudre de  $\beta$ -TCP a été obtenue par calcination d'hydroxyapatite déficiente (DAP Merck; art. 2194, N° 904k4004394) à 1200°C pendant 6 heures, suivie d'un broyage de la poudre au broyeur à pilon pendant 1 heure. Le spectre de diffraction de rayons x indique la présence de traces de  $\alpha$ -TCP.

La poudre de  $\alpha$ -TCP a été obtenue à partir d'hydroxyapatite (HAP;  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ; Merck; art. 2194, N° 904k4004394) et de phosphate dicalcique anhydre (DCP;  $\text{CaHPO}_4$ ; Merck; art. 2144, N° 535K973044). Des quantités équimolaires de ces deux poudres ont été mélangées au mélangeur Turbula à 42 RPM pendant deux heures. Après une montée en température à 300°C/h,

la poudre a été calcinée à 1400°C pendant 4 heures. La température a ensuite été abaissée jusqu'à 800°C à une vitesse de 600°C/h, puis par refroidissement naturel au four. L'analyse par diffraction de rayons x indique la présence de HAP résiduelle. La surface spécifique de la poudre est de  $0.572 \pm 0.098 \text{ m}^2/\text{g}$  (degré de confiance: 95%).

#### 3.2.1.2.2. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est identique à celle décrite ci-dessus. La fraction massique de  $\alpha$ -TCP a été variée entre 0 et 40% poids.

#### 3.2.1.2.3. Caractérisations

Des mesures de temps de prise, de porosité, de résistance en traction et de gravimétrie ont été effectuées. Les échantillons ont en outre été analysés par diffraction de rayons x et observés par microscopie à balayage. Les méthodes de préparation des échantillons et de mesures sont identiques à celles décrites dans la partie précédente.

### 3.2.2. Etude de la composition chimique

#### 3.2.2.1. Matériaux

Le  $\beta$ -TCP a été préparé à partir de DCP ( $\text{CaHPO}_4$ ; Merck; art. 2144, N°535K973044), et de HAP (Bioland; Toulouse, France). La poudre a été tout d'abord mélangée dans un mélangeur Turbula (type T2C) avec 10 billes d'alumine de 4 g chacune, à une vitesse de 42 RPM et pendant 30 minutes. Le mélange a ensuite été calciné à 1150°C pendant 4 heures sous air sec. Une fois refroidi, le corps partiellement fritté a été broyé jusqu'à ce que tout passe un tamis de 250  $\mu\text{m}$ . Enfin, la poudre a été homogénéisée au mélangeur Turbula pendant 30 minutes à 42 RPM. Le spectre de diffraction de rayons x indiquent la présence de traces d'hydroxyapatite. La surface spécifique de la poudre est de  $0.584 \pm 0.092 \text{ m}^2/\text{g}$  (degré de confiance: 95%).

#### 3.2.2.2. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est identique à celle décrite dans les sections précédentes. Les échantillons fabriqués avec une quantité variable de liquide de gâchage contiennent 1.6 g de  $\beta$ -TCP, et entre 0.8 et 1.7 ml d'une solution d'acide phosphorique 2 M. La quantité de  $\beta$ -TCP est de 1.5 g pour les échantillons de ciment gâchés avec une solution en acide phosphorique de concentration variable. La concentration varie entre 0.5 M et 5.0 M. Le volume de liquide de gâchage est de 1.5 ml.

#### 3.2.2.3. Caractérisations

Les échantillons ont été analysés selon leur temps de prise, leur porosité, leur résistance en traction et leur perte par gravimétrie. Des observations au microscope à balayage ont permis d'étudier la microstructure des échantillons de ciment. La composition des ciments, calculée à partir des pertes gravimétriques, a été comparée aux mesures de diffraction de rayons x.

### 3.3. Résultats & Discussion

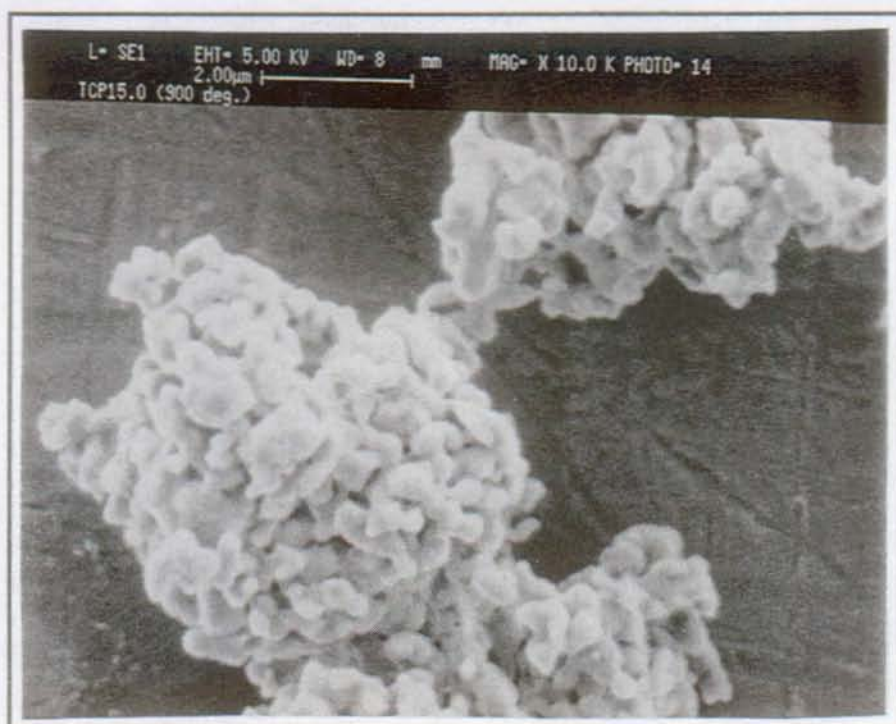
#### 3.3.1. Etude de l'influence de la poudre de $\beta$ -TCP

##### 3.3.1.1. Influence de la granulométrie de la poudre de $\beta$ -TCP

Lorsque la température de calcination augmente, la taille moyenne des grains de  $\beta$ -TCP augmente (v. photos 3.1 et 3.2). Cela se traduit par une diminution de la surface spécifique et de la limite de plasticité (v. fig. 3.2 et 3.3). Ces diminutions dépendent du degré de broyage de la poudre de  $\beta$ -TCP: plus le broyage est long, plus la limite de plasticité diminue (v. fig. 3.5) et la surface spécifique augmente (v. fig. 3.4). Ces effets restent cependant très modérés par rapport à l'effet d'une variation de la température de calcination de la poudre de  $\beta$ -TCP (v. fig. 3.2 et 3.3). La désagglomération de la poudre de  $\beta$ -TCP lors du broyage a un effet très perceptible sur la viscosité des pâtes de ciment: elles deviennent de plus en plus liquide. Cette désagglomération n'a par contre que peu d'effet sur les autres propriétés des ciments. Le temps de prise diminue légèrement lorsque le broyage est plus long (v. fig. 3.6), mais cette diminution peut être attribuée à l'augmentation de la surface spécifique du ciment. Toutes les autres propriétés, à savoir le taux de conversion, la porosité et la résistance en traction ne varient pas significativement avec le broyage.

Le temps de prise s'allonge lorsque la température de calcination augmente, c'est à dire lorsque la surface spécifique de la poudre de  $\beta$ -TCP diminue (v. fig. 3.2). Si l'on représente la variation du temps de prise en fonction de l'inverse de la surface spécifique, on constate qu'en-dessous d'une surface spécifique de  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , la variation est linéaire (v. fig. 3.7). Dans le chapitre 2, nous avons vu que la vitesse de dissolution de  $\beta$ -TCP était proportionnelle à sa surface spécifique. Cela signifie donc que dans le domaine de surface spécifique considéré ci-dessus, le temps de prise est contrôlé par la vitesse de dissolution de  $\beta$ -TCP. Lorsque la surface spécifique est inférieure à  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , la durée de la dissolution de  $\beta$ -TCP est probablement comparable à la durée de la germination et de la croissance de DCPD. Le temps de prise n'est alors plus contrôlé par la dissolution de  $\beta$ -TCP, mais par les étapes de germination et de croissance de DCPD. La figure 3.6 montre également l'effet du broyage de la poudre de  $\beta$ -TCP sur le temps de prise des ciments fabriqués avec cette poudre: lorsque la poudre n'est pas recuite, le temps de prise diminue très fortement. Le broyage sans recuit de stabilisation augmente donc fortement la réactivité de la poudre de  $\beta$ -TCP.

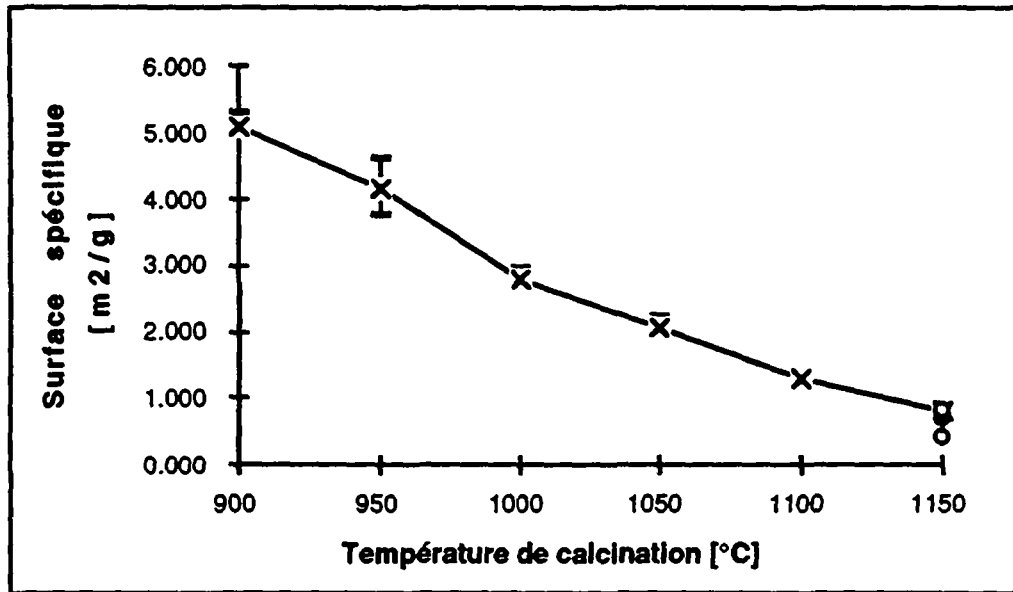
Lorsque la température de calcination de la poudre de  $\beta$ -TCP augmente, la résistance en traction des ciments diminue (v. fig. 3.8). Cette diminution ne peut pas être expliquée par une variation du taux de conversion ou de la porosité des ciments: en effet, ces deux propriétés sont constantes et valent respectivement:  $0.454 \pm 0.013$ , et  $53.07\% \pm 0.42\%$ . La diminution de la résistance en traction est donc uniquement imputable à un effet microstructural, en relation directe avec la surface spécifique de la poudre de  $\beta$ -TCP (v. fig. 3.9). Les photos 3.3 et 3.4 montrent que la microstructure s'affine lorsque la température de calcination diminue. Le fait qu'une augmentation de la température de calcination provoque une diminution de la résistance en traction est en désaccord avec les conclusions de Mirtchi et al.<sup>9</sup>. Cependant, dans leur étude, ces auteurs n'ont ni tenu compte du taux de conversion, ni de la porosité des échantillons. Or, la porosité de leurs échantillons était certainement très différente d'un ciment à l'autre, car le volume de liquide de gâchage n'était pas gardé constant: il était deux fois plus grand pour la poudre frittée à  $1000^\circ\text{C}$  que pour celle frittée à  $1200^\circ\text{C}$ .



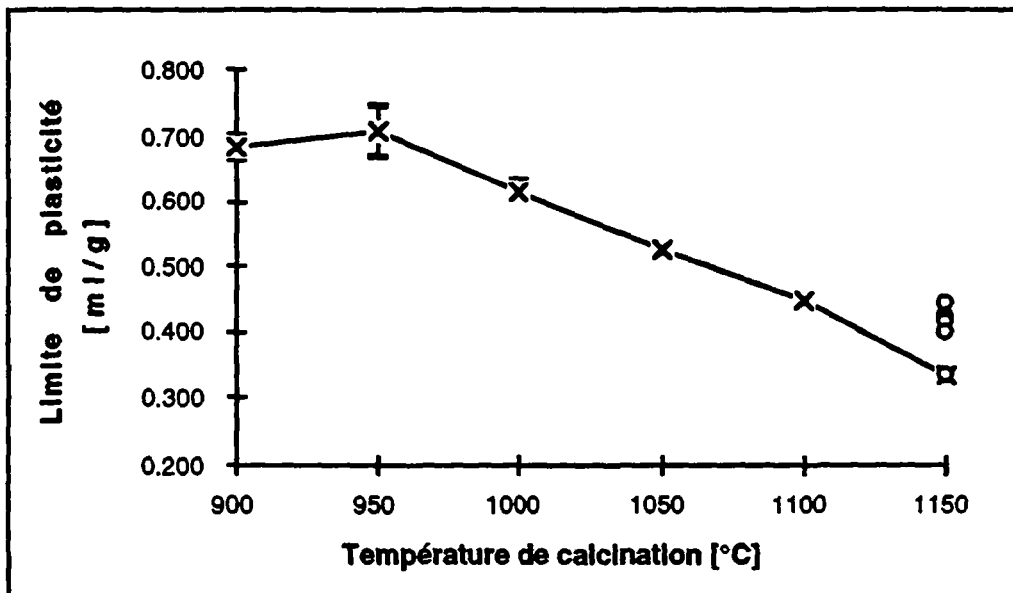
**Photo 3.1:** Micrographie de la poudre de  $\beta$ -TCP calcinée à 1000°C.  
L'échelle est indiquée en haut de la photo.



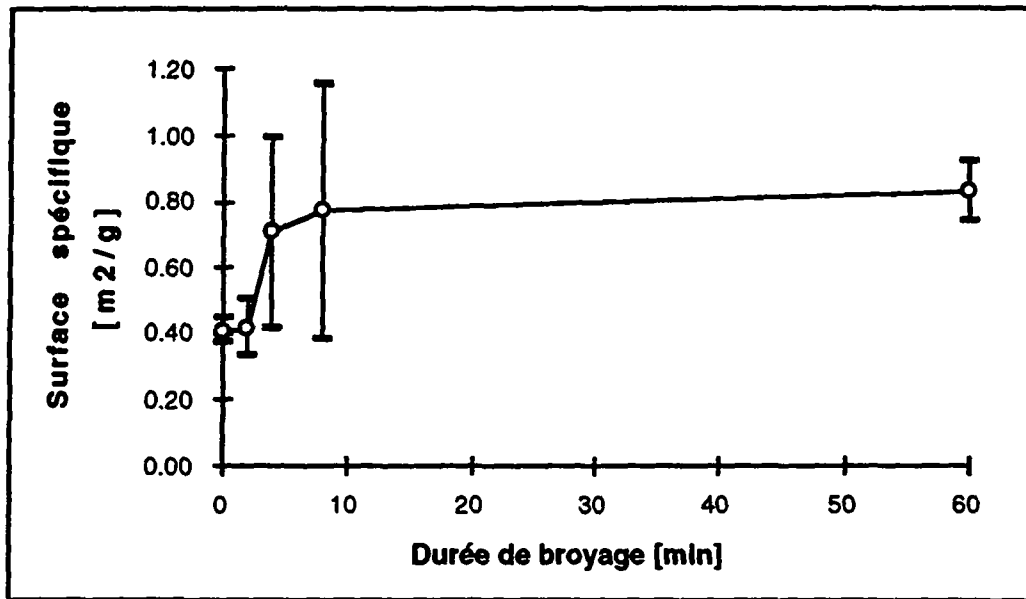
**Photo 3.2:** Micrographie de la poudre de  $\beta$ -TCP calcinée à 1150°C.  
L'échelle est indiquée en haut de la photo.



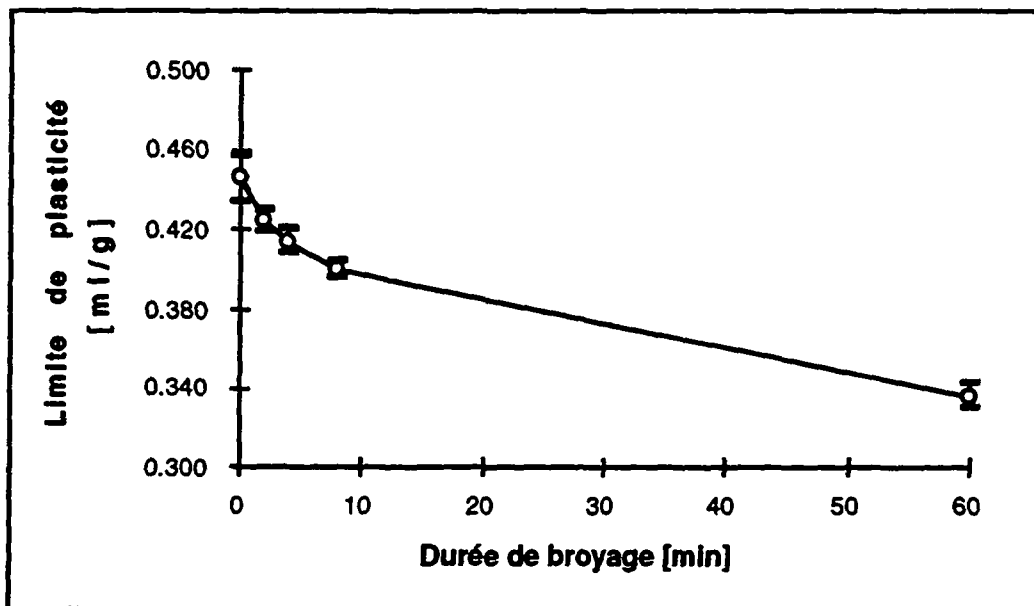
**Figure 3.2:** Relation entre la surface spécifique des poudres de  $\beta$ -TCP et leur températures de calcination. (x) = poudres broyées 60 minutes et recuites; (o) = poudres broyées 0, 2, 4 et 8 minutes. Les barres verticales représentent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne.



**Figure 3.3:** Relation entre la limite de plasticité des poudres de  $\beta$ -TCP et leur températures de calcination. (x) = poudres broyées 60 minutes et recuites; (o) = poudres broyées 0, 2, 4 et 8 minutes. Les barres verticales représentent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne.

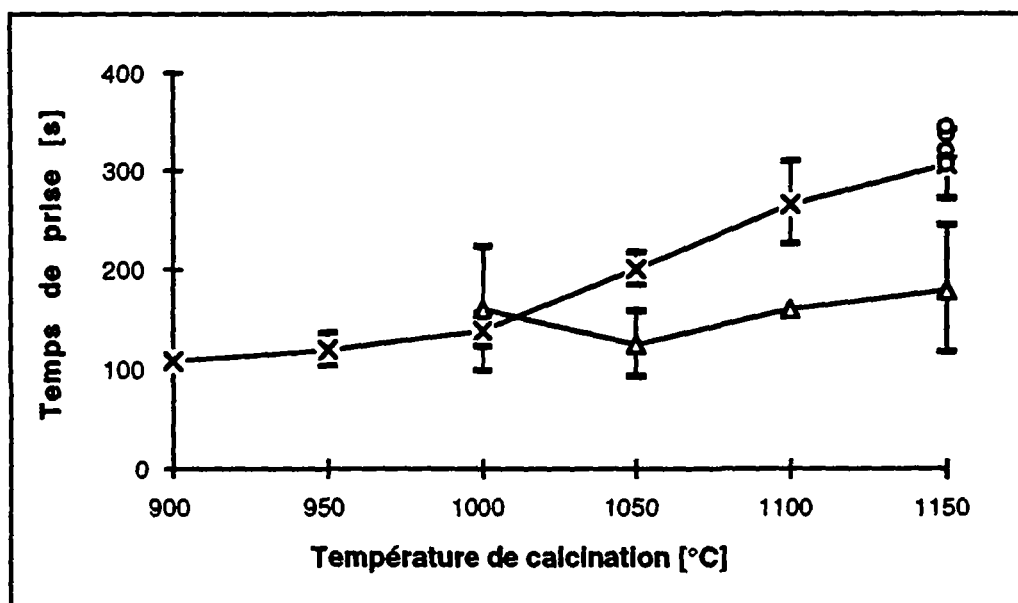


**Figure 3.4:** Relation entre la surface spécifique de la poudre de  $\beta$ -TCP et sa durée de broyage. Les barres verticales représentent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne.

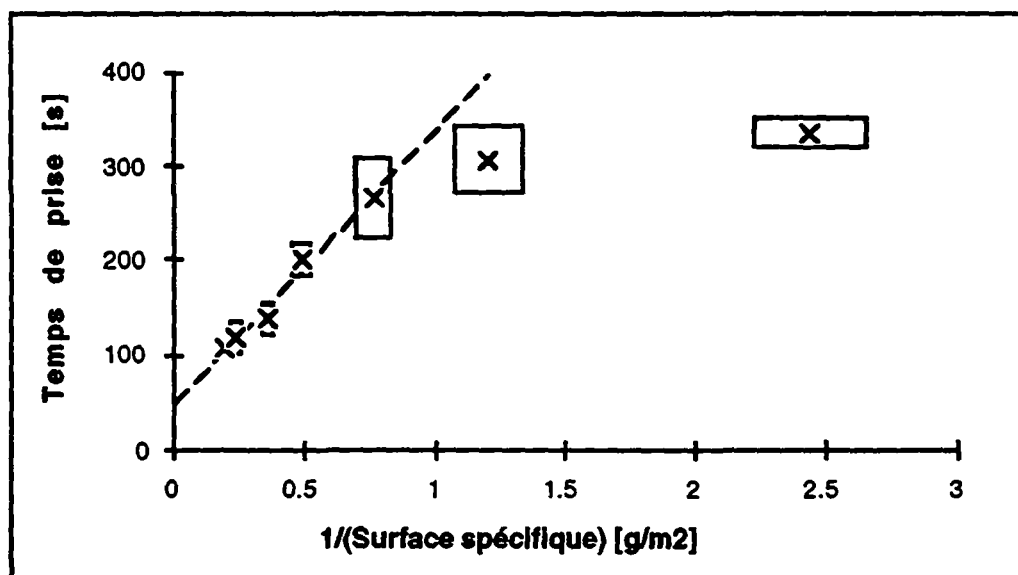


**Figure 3.5:** Relation entre la limite de plasticité de la poudre de  $\beta$ -TCP et sa durée de broyage. Les barres verticales représentent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne.

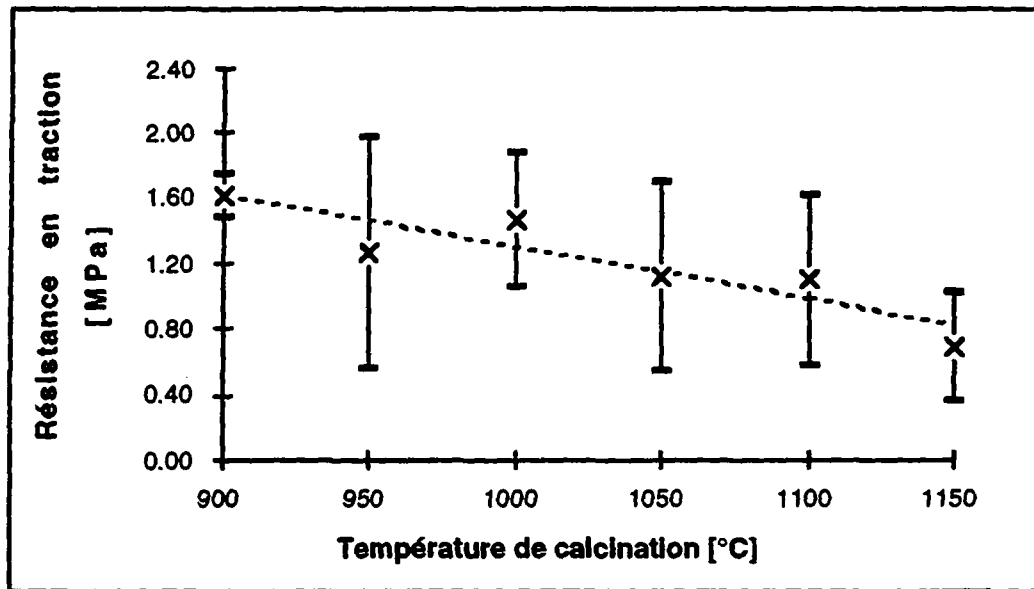




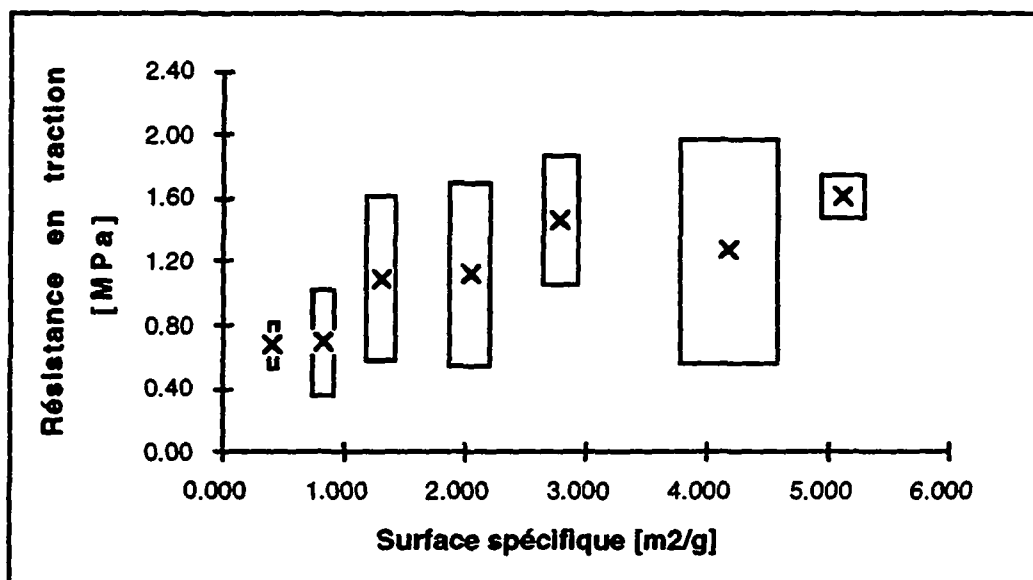
**Figure 3.6:** Relation entre le temps de prise des ciments et la température de calcination de la poudre de  $\beta$ -TCP. (x) = poudres broyées 60 minutes et recuites; (o) = poudres broyées 0, 2, 4 et 8 minutes; ( $\Delta$ ) = poudres broyées 60 minutes et non-recuites. Les barres verticales représentent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP, 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique 2 M et d'acide sulfurique 0.1 M.



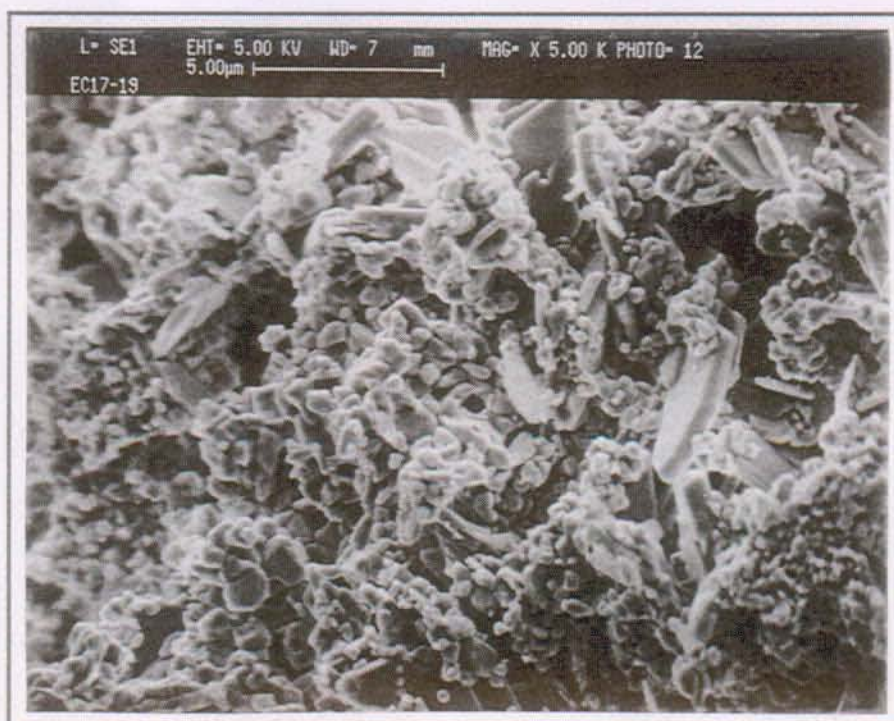
**Figure 3.7:** Relation entre le temps de prise des ciments et l'inverse de la surface spécifique de la poudre de  $\beta$ -TCP. Les côtés des carrés représentent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne de chacune des deux variables. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP, 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique 2 M et d'acide sulfurique 0.1 M. La droite de régression sur les 5 premiers points est:  $t_p = 49.3 + 286.5/S_s$ ;  $r^2 = 0.9813$ .



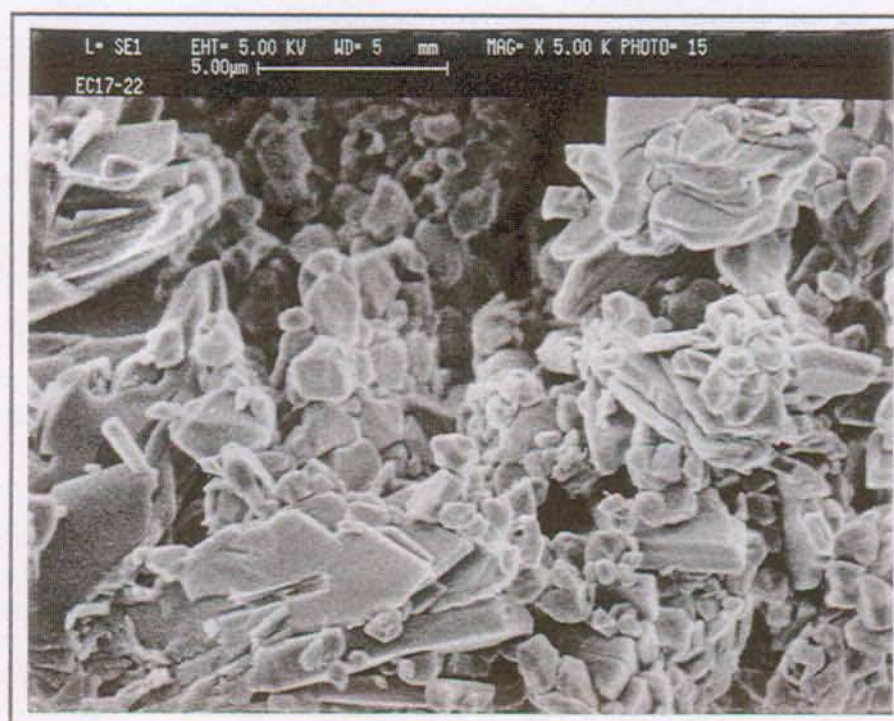
**Figure 3.8:** Relation entre la résistance en traction des ciments et la température de calcination de la poudre de  $\beta$ -TCP. Les barres verticales représentent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP, 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique 2 M et d'acide sulfurique 0.1 M. La droite de régression est donnée par:  $\sigma = 4.46 - 0.0316 T$ ;  $r^2 = 0.4424$ .



**Figure 3.9:** Relation entre le temps de prise des ciments et la surface spécifique de la poudre de  $\beta$ -TCP. Les côtés des carrés représentent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne de chacune des deux variables. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP, 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique 2 M et d'acide sulfurique 0.1 M.



**Photo 3.3:** Micrographie d'un ciment préparé à partir d'une poudre de  $\beta$ -TCP frittée à 1000°C. L'échelle est indiquée en haut de la photo. Le DCPD précipite sous forme de plaquettes.



**Photo 3.4:** Micrographie d'un ciment préparé à partir d'une poudre de  $\beta$ -TCP frittée à 1150°C. L'échelle est indiquée en haut de la photo.

En conclusion, ces résultats montrent que lorsqu'un long temps de prise est désiré, il faut calciner la poudre de  $\beta$ -TCP à la température la plus haute possible, et pendant le plus long temps possible. La conclusion n'est pas aussi triviale en ce qui concerne la résistance en traction. Les résultats présentés dans cette section montrent que la résistance en traction est d'autant plus élevée que la température de calcination est basse. Il faudrait donc utiliser une poudre de  $\beta$ -TCP ayant la plus grande surface spécifique possible. Cependant, ce résultat est valable à un volume de liquide de gâchage constant. Or, la limite de plasticité et la vitesse de prise d'une poudre fortement frittée sont nettement plus faibles que celles d'une poudre faiblement frittée. Il est donc possible d'augmenter la résistance en traction de ciments gâchés avec une poudre fortement frittée en diminuant le volume de liquide de gâchage. Cette diminution raccourcit le temps de prise et affine la microstructure (v. section 3.3.2.1), ce qui augmente la résistance en traction corrigée. Dans cette perspective, des ciments ont été préparés à partir de poudres calcinées à 900°C et 1150°C en gardant la composition initiale et le temps de prise égaux (v. annexe 7.3). Les résistances en traction de ces ciments valent, respectivement,  $2.40 \pm 0.24$  MPa et  $3.76 \pm 0.88$  MPa. Il est donc préférable de calciner la poudre de  $\beta$ -TCP le plus longtemps possible.

Le broyage de la poudre de  $\beta$ -TCP n'est pas un facteur très important pour les propriétés finales du ciment. Par contre, il a une importance sur sa mise en forme: lorsque la poudre est broyée, la limite de plasticité diminue, ce qui augmente la liquidité de la pâte de ciment. Si l'utilisateur désire pouvoir modeler le ciment pendant une longue période, il doit disposer d'un ciment épais, c'est à dire faiblement broyé. Par contre, si l'utilisateur du ciment désire l'injecter, c'est à dire disposer d'une pâte de ciment fluide, il est préférable de broyer le ciment. Dans ce cas, il faut être conscient du fait que le broyage de la poudre augmente très fortement sa réactivité. Cette augmentation de réactivité peut être évitée en faisant un recuit de la poudre broyée à 900°C pendant 1 heure.

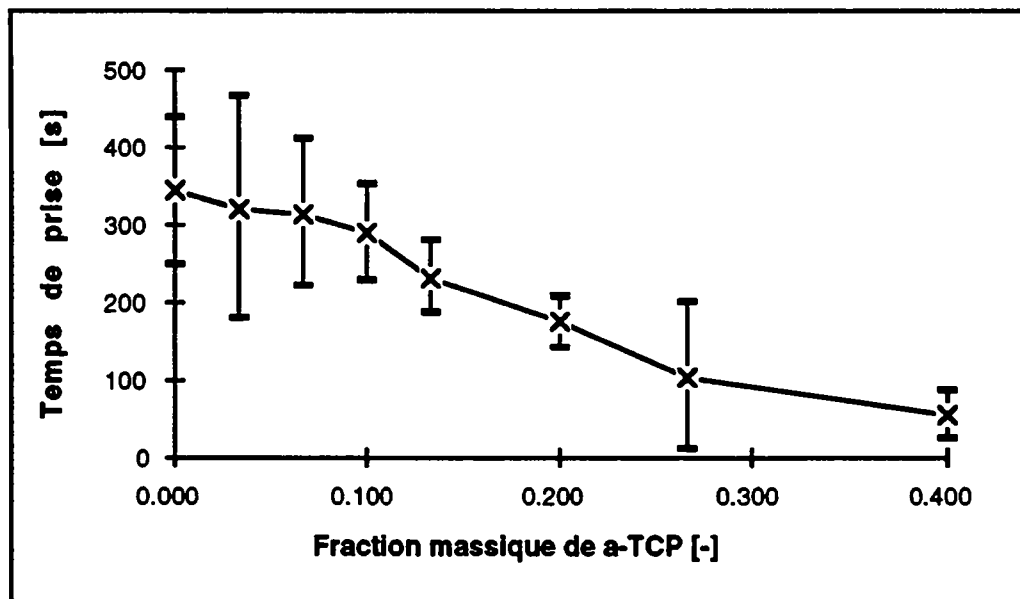
#### 3.3.1.2. Influence de la présence de $\alpha$ -TCP dans la poudre de $\beta$ -TCP

La figure 3.10 montre que la présence de  $\alpha$ -TCP dans la poudre de  $\beta$ -TCP diminue le temps de prise des ciments. Cette diminution devient plus forte à partir d'environ 10% poids de  $\alpha$ -TCP. A une fraction massique de 40% poids de  $\alpha$ -TCP, le temps de prise est tellement court que la mise en place du ciment devient très problématique.

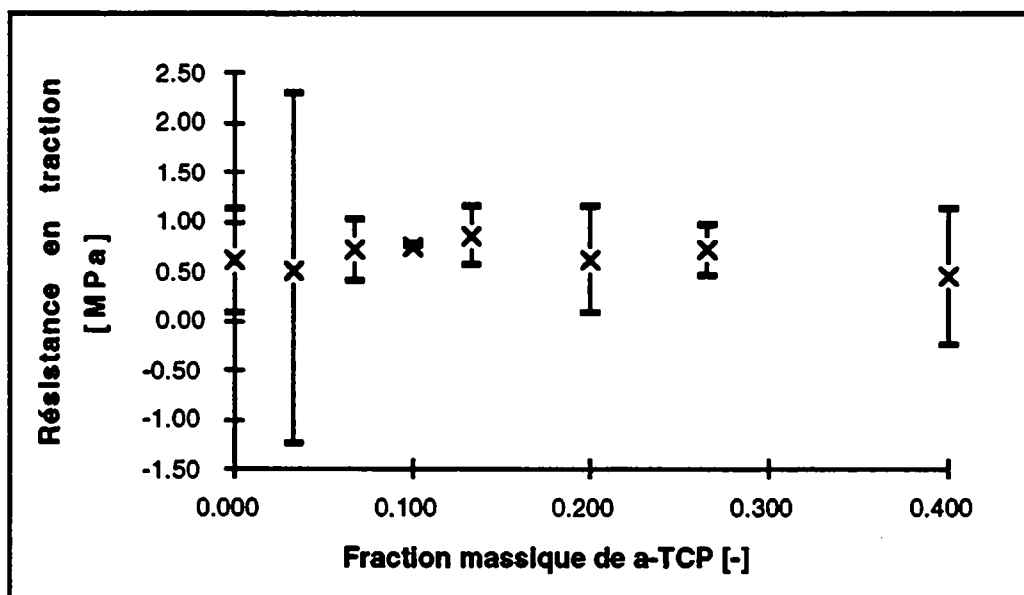
Compte tenu des erreurs, la porosité et le taux de conversion des ciments ne sont pas influencés par l'ajout de  $\alpha$ -TCP. Il en est de même pour la résistance en traction (v. fig. 3.11). Toutefois, il faut rester prudent vis-à-vis de cette conclusion, car les erreurs sont très grandes et les résistances sont très faibles.

Au niveau microstructural, les photos 3.5 et 3.6 montrent que la diminution du temps de prise lorsque la fraction massique de  $\alpha$ -TCP augmente provoque un affinage de la microstructure du ciment. Cet affinage est accompagné par la formation d'amas de petits cristaux, composés vraisemblablement de DCPD. En effet, l'analyse des spectres de diffraction de rayons x n'indique pas la présence de composés autres que  $\beta$ -TCP, DCPD et des traces de DCP. Le  $\alpha$ -TCP est donc consommé préférentiellement par la réaction de prise (v. fig. 3.12; le pic à 100% d'intensité de  $\alpha$ -TCP est à un angle  $2\theta = 30.74$  degrés).

En conclusion, l'influence de la présence de  $\alpha$ -TCP dans la poudre de  $\beta$ -TCP est fort, mais suffisamment faible pour qu'une fraction massique de 10% de  $\alpha$ -TCP soit acceptable.

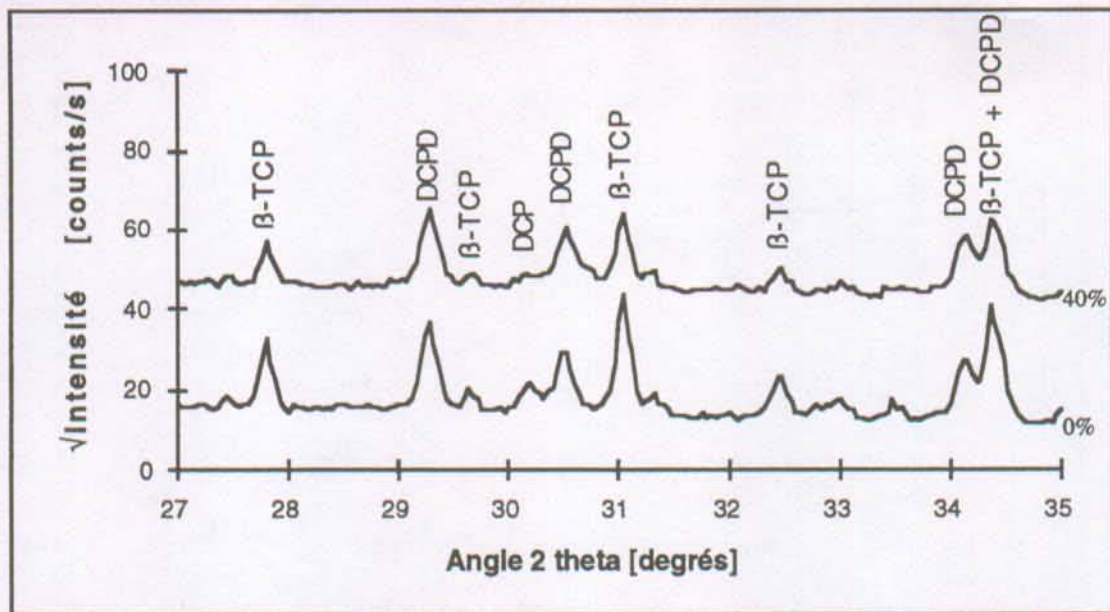


**Figure 3.10:** Relation entre la fraction massique de  $\alpha$ -TCP et le temps de prise des ciments. Les barres verticales représentent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique 2 M et d'acide sulfurique 0.1 M.

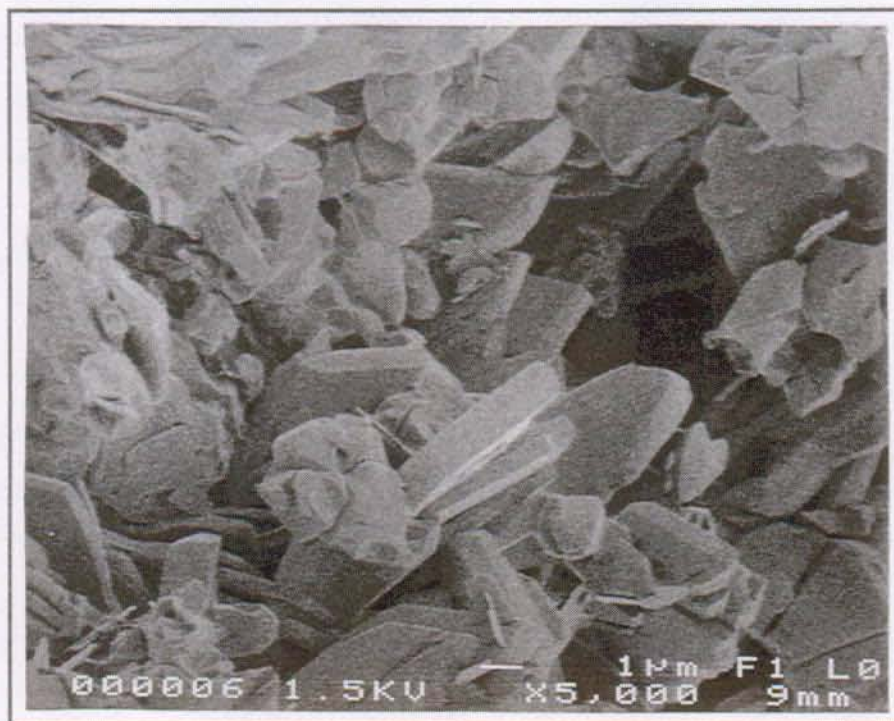


**Figure 3.11:** Relation entre la fraction massique de  $\alpha$ -TCP et la résistance à la traction des ciments. Les barres verticales représentent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique 2 M et d'acide sulfurique 0.1 M.





**Figure 3.12:** Evolution du spectre de diffraction de rayons x lorsque la fraction massique en  $\alpha$ -TCP augmente. Composition des ciments: 1.5 g de TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique 2 M et d'acide sulfurique 0.1 M. Fraction massique de  $\alpha$ -TCP: 0 et 40%.



**Photo 3.5:** Micrographie d'un ciment préparé à partir de 1.5 g de  $\beta$ -TCP et de 1.2 ml d'une solution 2 M en acide phosphorique et 0.1 M en acide sulfurique. L'échelle est indiquée en bas de la photo.





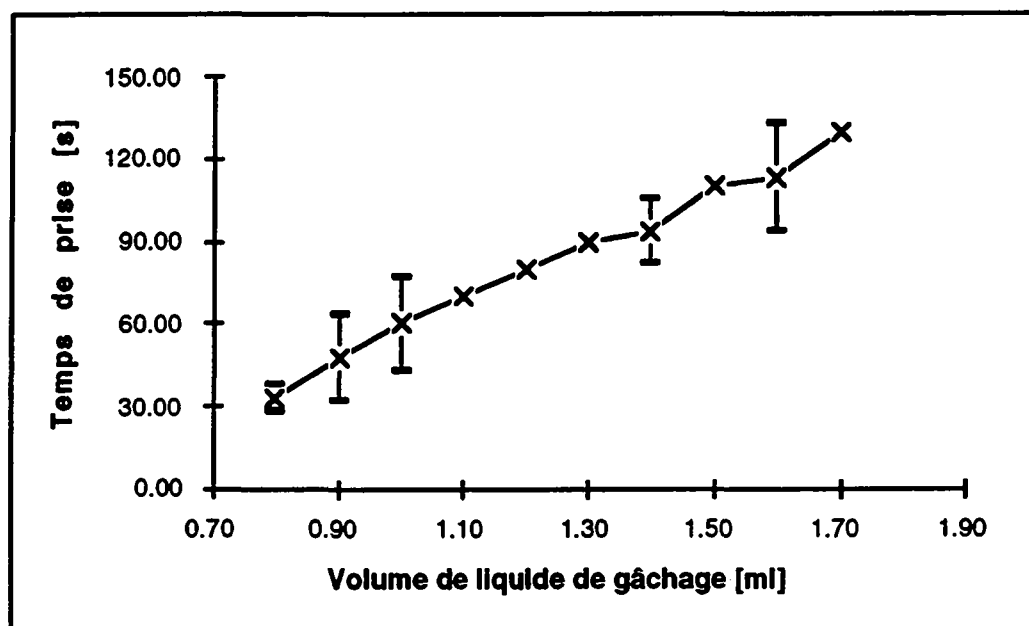
**Photo 3.6:** Micrographie d'un ciment préparé à partir de 0.9 g de  $\beta$ -TCP, 0.6 g de  $\alpha$ -TCP et de 1.2 ml d'une solution 2 M en acide phosphorique et 0.1 M en acide sulfurique. L'échelle est indiquée en bas de la photo.

### 3.3.2. Etude de la composition chimique

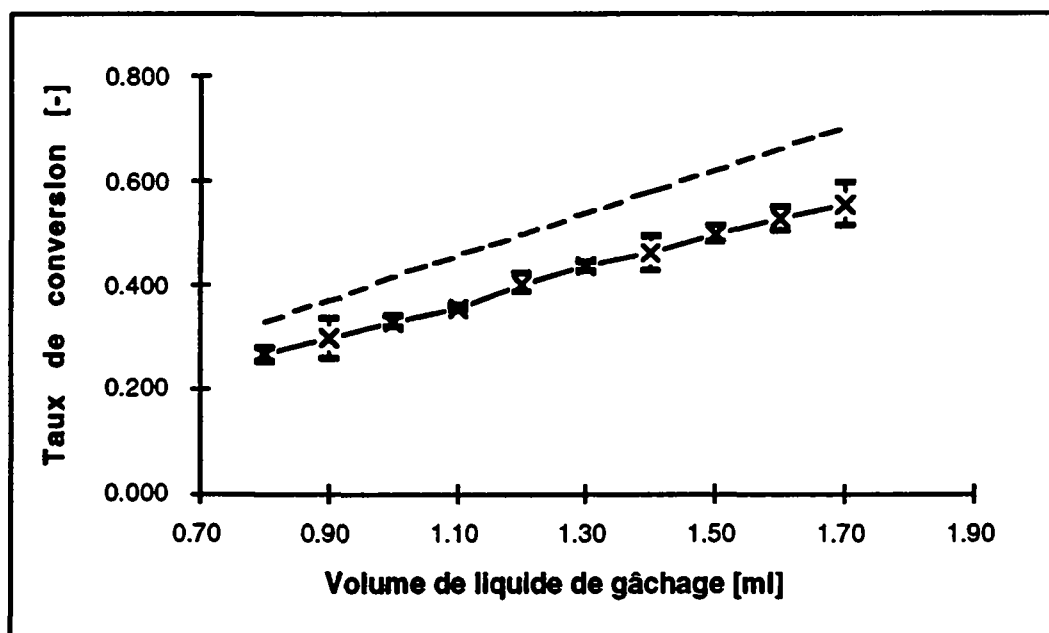
#### 3.3.2.1. Effets du volume de liquide de gâchage

Les figures 3.13 à 3.17 mettent en évidence l'effet de la quantité de liquide de gâchage sur le temps de prise, le taux de conversion, la porosité, la résistance en traction et la résistance en traction corrigée des ciments. Les résultats obtenus sont similaires à ce qui est observé dans les ciments de construction: le temps de prise et la porosité augmentent avec le volume de liquide de gâchage (v. fig. 3.13 et 3.15), simultanément à une baisse de la résistance mécanique (v. fig. 3.16). La résistance en traction corrigée diminue également (v. fig. 3.17). Ces résultats sont accompagnés par une augmentation du taux de conversion des ciments (v. fig. 3.14).

La baisse de la résistance mécanique des ciments ne peut pas être totalement expliquée par l'augmentation de la porosité: la figure 3.17 montre en effet que la résistance corrigée diminue légèrement. Cela est d'autant plus surprenant que le taux de conversion des ciments augmente dans le même temps (v. fig. 3.14). L'observation des microstructures par microscopie à balayage montre que la diminution des propriétés mécaniques est associée à une augmentation de la taille des précipités. La photo 3.7 montre un échantillon préparé avec 0.8 ml de liquide de gâchage, tandis que la photo 3.8 montre un échantillon gâché avec 1.6 ml. L'effet de la microstructure semble donc être plus important que celui du taux de conversion.

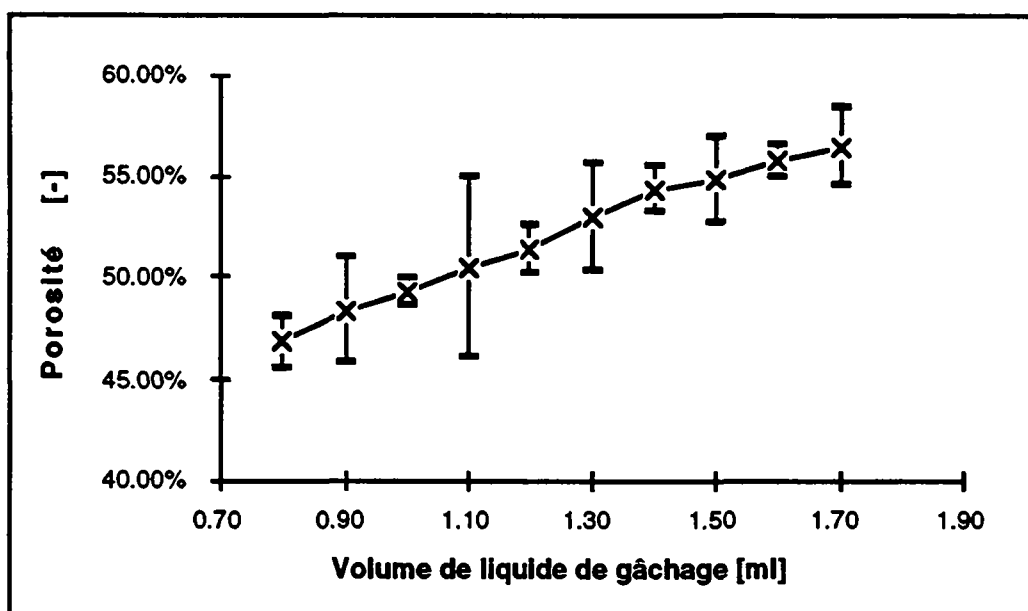


**Figure 3.13:** Influence du volume de liquide de gâchage sur le temps de prise des ciments (la concentration en acide est gardée constante). Les barres verticales représentent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. Composition des ciments: 1.6 g de  $\beta$ -TCP + solution d'acide phosphorique 2 M.

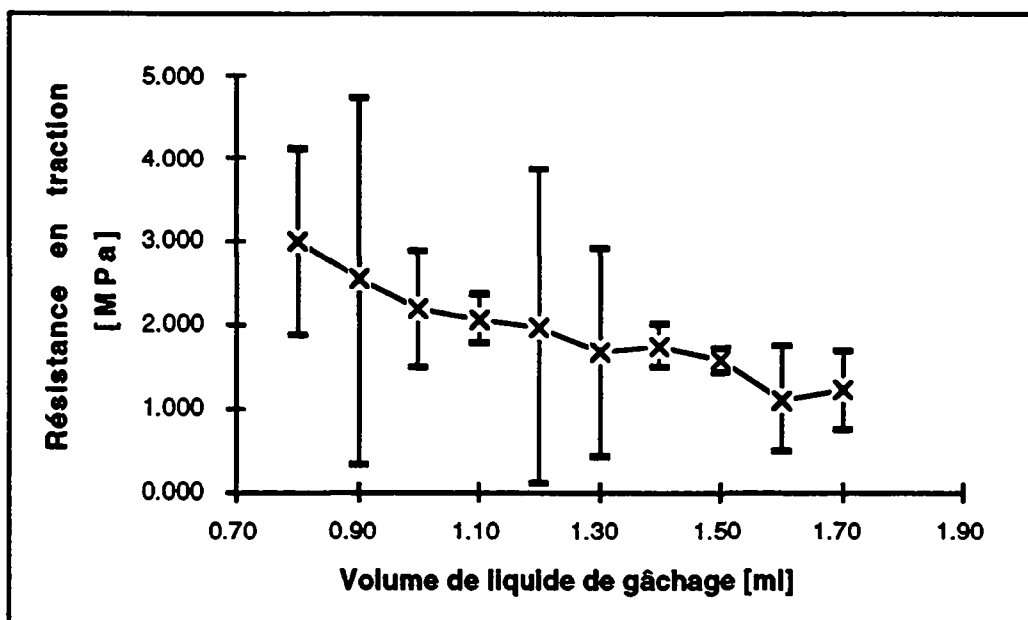


**Figure 3.14:** Influence du volume de liquide de gâchage sur le taux de conversion des ciments (la concentration en acide est gardée constante). Les barres verticales représentent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. La ligne en traits tirés correspond à une réaction complète entre l'acide phosphorique et la poudre de  $\beta$ -TCP. Composition des ciments: 1.6 g de  $\beta$ -TCP + solution d'acide phosphorique 2 M.

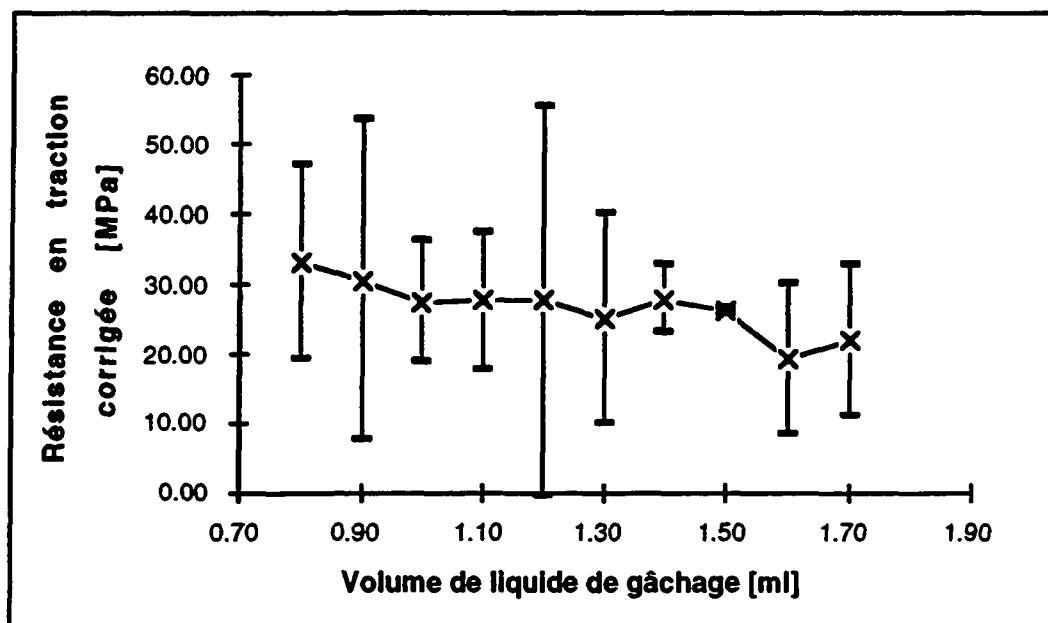




**Figure 3.15:** Influence du volume du liquide de gâchage sur la porosité des ciments (la concentration en acide est gardée constante). Les barres verticales représentent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. Composition des ciments: 1.6 g de  $\beta$ -TCP + solution d'acide phosphorique 2 M.



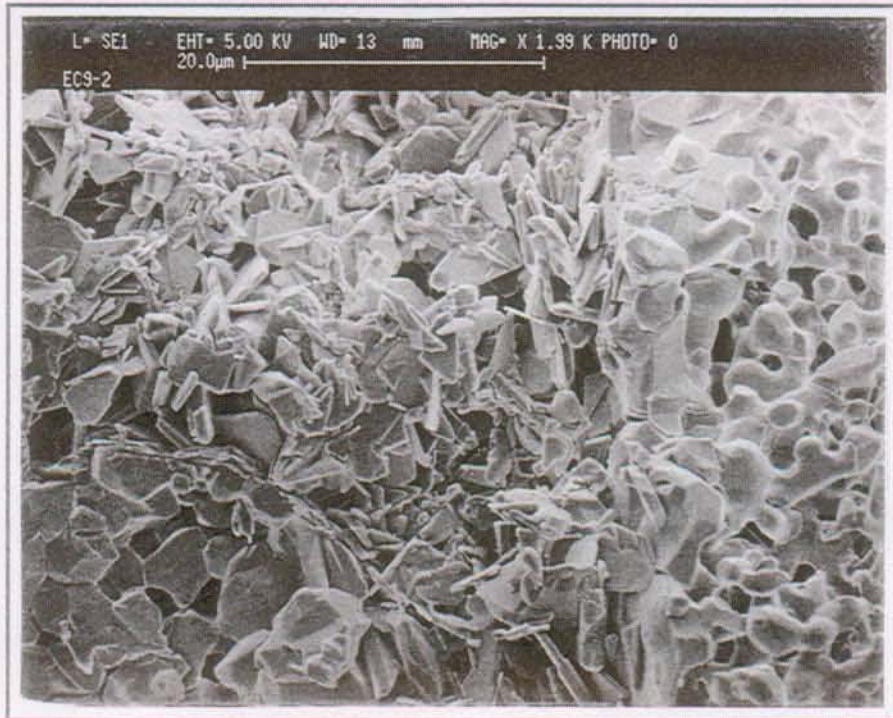
**Figure 3.16:** Influence du volume de liquide de gâchage sur la résistance à la traction des ciments (la concentration en acide est gardée constante). Les barres verticales représentent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. Composition des ciments: 1.6 g de  $\beta$ -TCP + solution d'acide phosphorique 2 M.



**Figure 3.17:** Influence du volume de liquide de gâchage sur la résistance à la traction corrigée des ciments (la concentration en acide est gardée constante). Les barres verticales représentent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. Composition des ciments: 1.6 g de  $\beta$ -TCP + solution d'acide phosphorique 2 M.

La porosité des ciments peut être calculée en utilisant un modèle simple. Ce modèle suppose que le volume du ciment reste constant lors de la prise. La connaissance du volume initial des ciments (volume du liquide de gâchage et de la poudre de  $\beta$ -TCP) et du volume solide final (d'après la composition) permet le calcul de la porosité. Le résultat est présenté sur la figure 3.18 ci-dessous. La faible différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées résulte probablement d'une légère sédimentation de la poudre de  $\beta$ -TCP lors de la prise, ce qui a pour effet d'abaisser la porosité mesurée. Cette sédimentation se traduit par l'apparition d'une fine pellicule d'eau en surface du ciment.

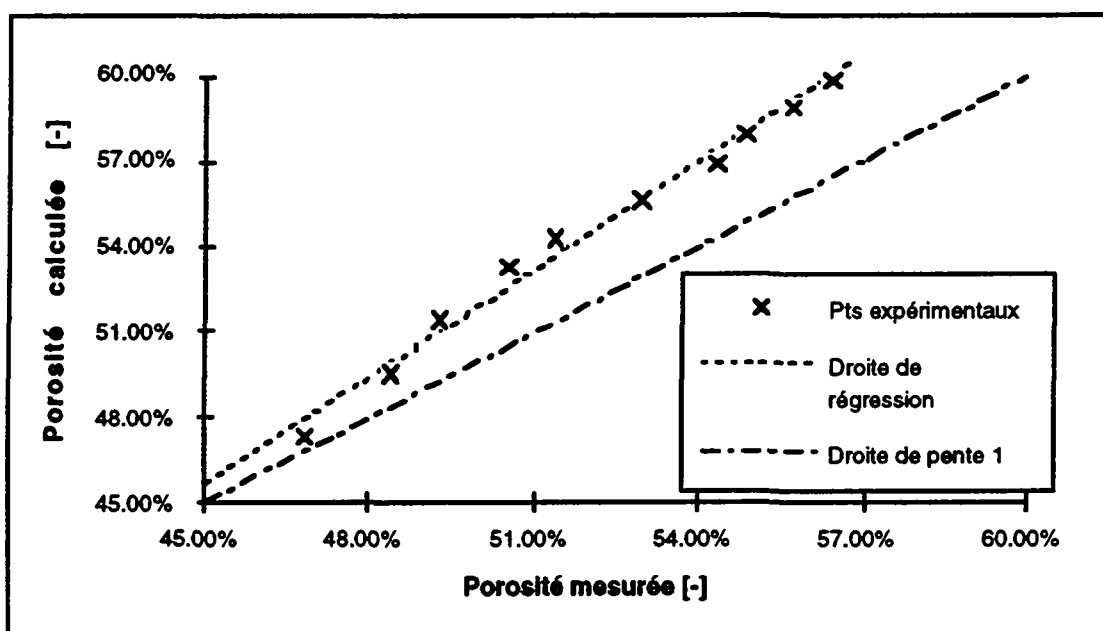
Outre son effet sur le temps de prise, le taux de conversion et les résistances en traction, le volume de liquide de gâchage agit sur la viscosité de la pâte de ciment. Si le ciment doit être injecté, il est préférable d'augmenter le volume de liquide de gâchage. Cette augmentation provoque une diminution de la viscosité, un allongement du temps de prise, et malheureusement une diminution de la résistance en traction. Le fait d'augmenter le volume de liquide de gâchage n'est donc pas la meilleure solution. Dans la section 3.3.1, il a été montré que la viscosité de la pâte de ciment peut être modifiée par un simple broyage de la poudre de  $\beta$ -TCP sans que cela change le temps de prise ou la résistance. D'autre part, Sadler et Sim<sup>36</sup> montrent qu'un choix judicieux de la granulométrie de la poudre initiale permet d'abaisser la viscosité de la pâte. Concernant le temps de prise, l'ajout d'additif (v. chap. 4) permet de ralentir efficacement la prise sans ajouter plus de liquide de gâchage.



**Photo 3.7:** Micrographie d'un ciment préparé à partir 1.6 g de  $\beta$ -TCP et de 0.8 ml d'une solution d'acide phosphorique 2 M. Une particule de  $\beta$ -TCP frittée est visible en bas à gauche et à droite de la photo. Les plaquettes sont composées de DCPD.



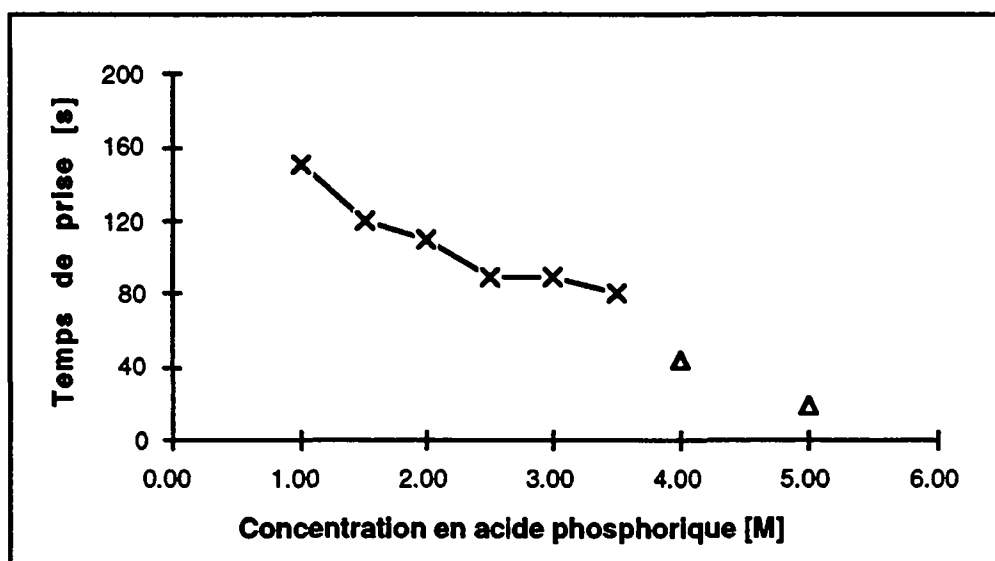
**Photo 3.8:** Micrographie d'un ciment préparé à partir 1.6 g de  $\beta$ -TCP et de 1.6 ml d'une solution d'acide phosphorique 2 M. Les plaquettes sont composées de DCPD.



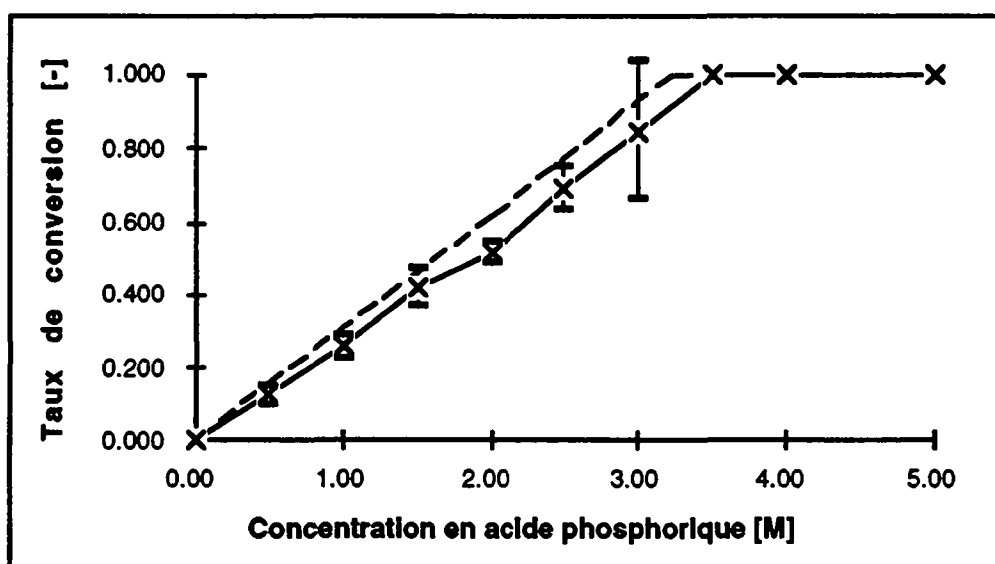
**Figure 3.18:** Comparaison des porosités calculées et mesurées des ciments. Composition des ciments: 1.6 g de  $\beta$ -TCP + 0.8 à 1.7 ml d'une solution d'acide phosphorique 2 M. Droite de régression:  $P_{cal} = -0.1040 + 1.2472 P_{mes}$ .  $r^2 = 0.9890$ .

### 3.3.2.2. Effets de la concentration en acide phosphorique

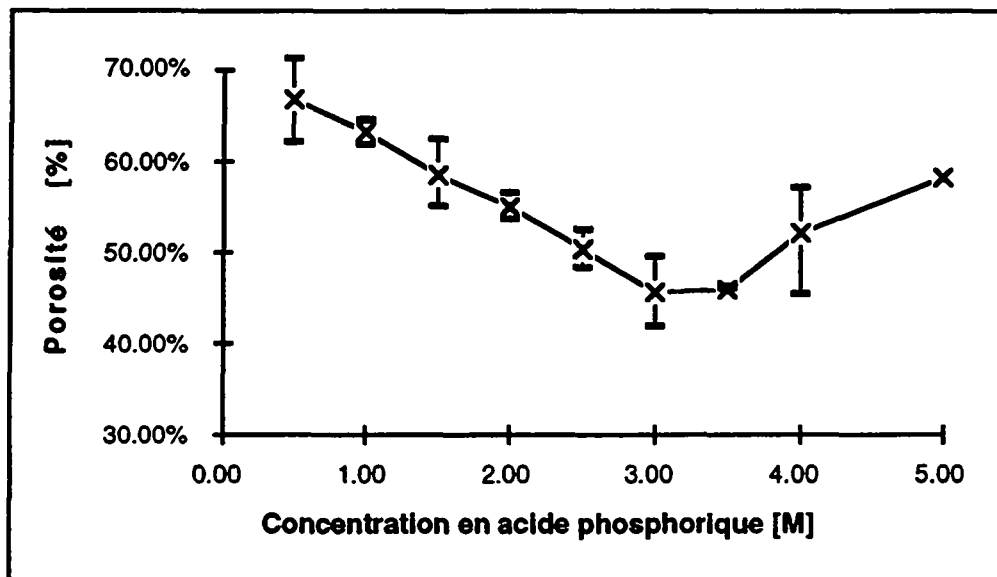
Lorsque la concentration en acide phosphorique augmente, le temps de prise diminue (v. fig. 3.19). Cette diminution est telle que les temps de prise n'ont pas pu être mesurés à des concentrations de 4 et 5 M. Ils ont donc été estimés. A 0.5 M, la surface de l'échantillon était couverte d'une pellicule d'eau ce qui a empêché de faire une mesure fiable. La diminution du temps de prise va de pair avec une diminution de la porosité (v. fig. 3.21), et une augmentation du taux de conversion, de la résistance mécanique et de la résistance mécanique corrigée des ciments (v. fig. 3.20, 3.22 et 3.23). La chute de la résistance mécanique corrigée au-delà de 2.5 M se produit presque simultanément à l'apparition de DCP (v. fig. 3.24 et 3.25). La figure 3.24 a été obtenue à partir des mesures gravimétriques. Au-delà d'une concentration de 3.0 M en acide phosphorique, il a été supposé que tout le  $\beta$ -TCP était consommé. Cette hypothèse permet le calcul de la quantité de DCP présente dans l'échantillon de ciment.



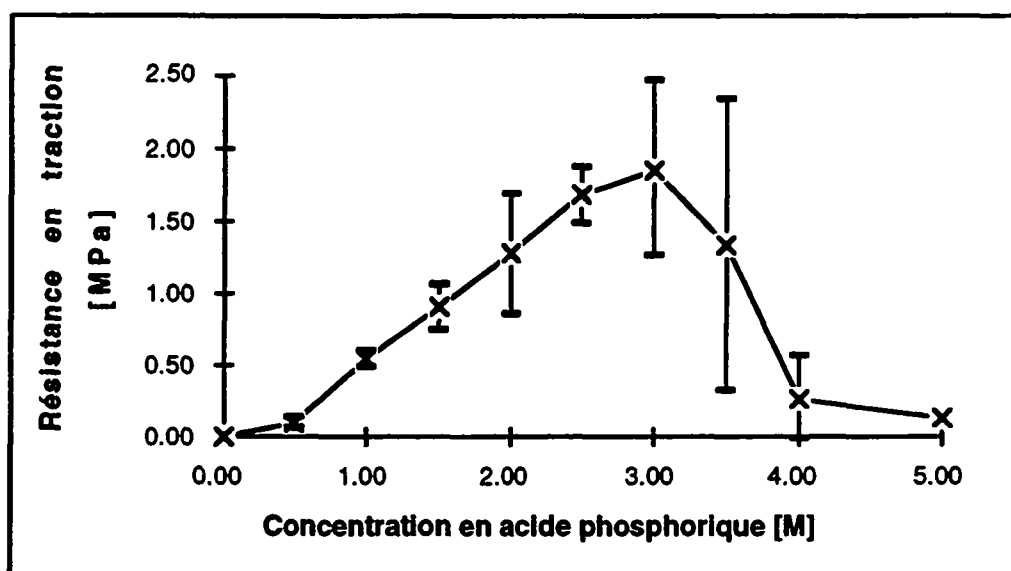
**Figure 3.19:** Influence de la concentration en acide phosphorique sur le temps de prise des ciments. Deux temps de prise identiques ont été mesurés à chaque concentration. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique.



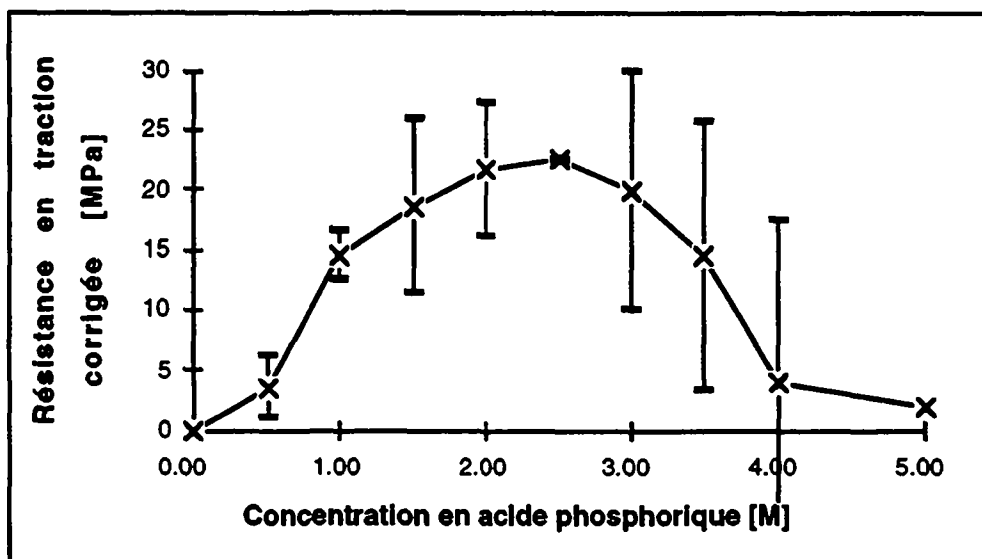
**Figure 3.20:** Influence de la concentration en acide phosphorique sur le taux de conversion du  $\beta$ -TCP en DCPD. La ligne en traits tirés correspond à une réaction complète entre l'acide et  $\beta$ -TCP. Les barres verticales représentent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique.



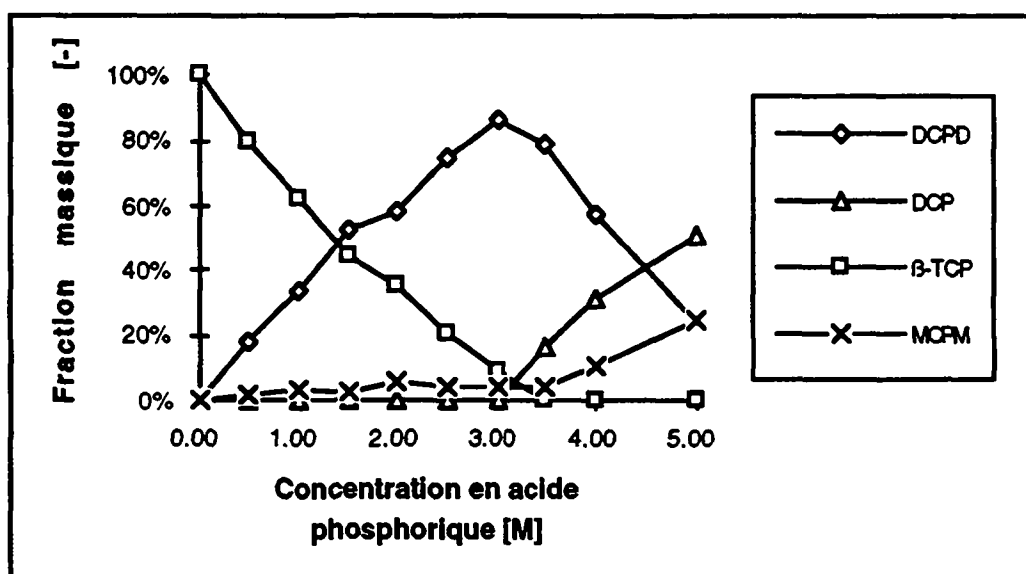
**Figure 3.21:** Influence de la concentration en acide phosphorique sur la porosité des ciments. Les barres verticales représentent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique.



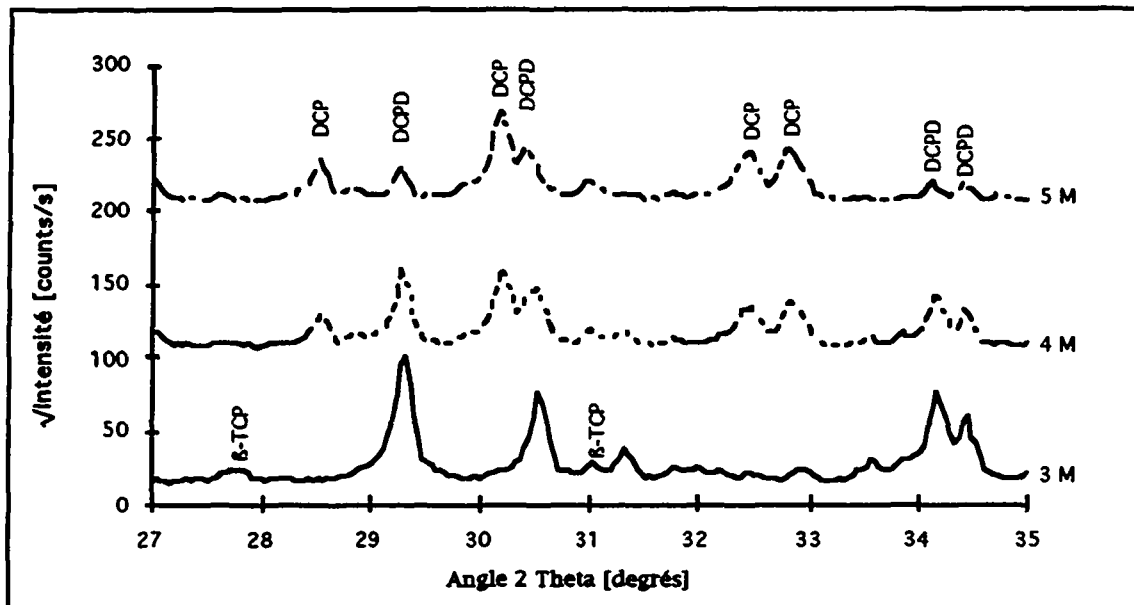
**Figure 3.22:** Influence de la concentration en acide phosphorique sur la résistance à la traction des ciments. Les barres verticales représentent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique.



**Figure 3.23:** Influence de la concentration en acide phosphorique sur la résistance à la traction corrigée des ciments. Les barres verticales représentent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique.



**Figure 3.24:** Evolution de la composition des ciments suivant la concentration en acide phosphorique du liquide de gâchage. Ces résultats ont été calculés à partir des données gravimétriques. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique.



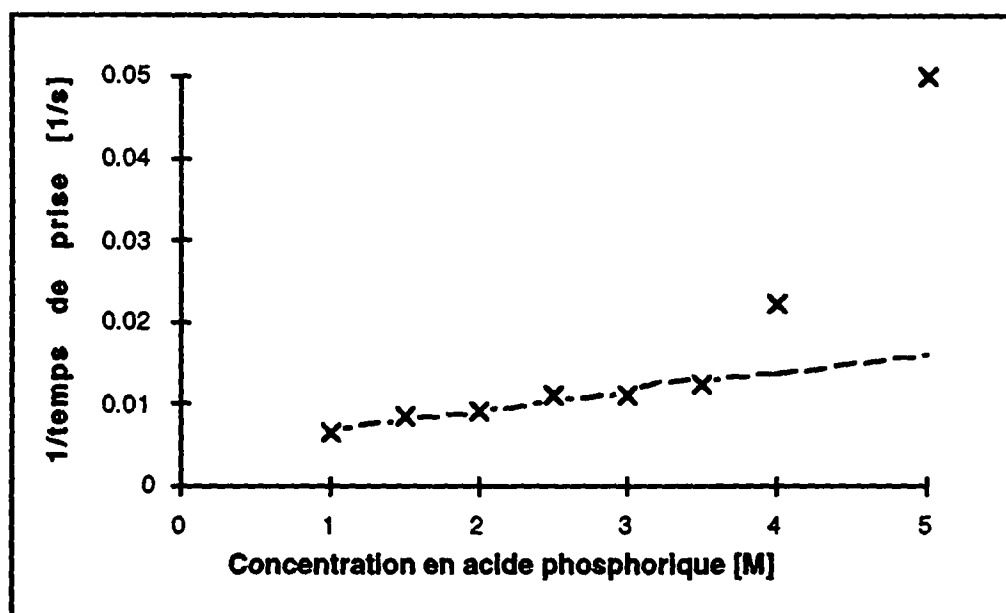
**Figure 3.25:** Spectres de diffraction de rayons x montrant l'évolution de la composition des ciments suivant la concentration en acide phosphorique. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique 3 M, 4 M et 5 M. En ordonnée de la figure 3.25 est représentée la racine carrée de l'intensité mesurée.

Deux domaines de concentration en acide phosphorique doivent être distingués: le premier correspond à un excès de  $\beta$ -TCP, et le second à un excès en acide phosphorique. Alors que dans le premier domaine seul le DCPD précipite, le second est caractérisé par la précipitation simultanée de DCPD et de DCP (v. fig. 3.24 et 3.25). Considérons tout d'abord le premier domaine.

#### 3.3.2.2.1. Excès de $\beta$ -TCP

L'augmentation de la sursaturation en DCPD lorsque la concentration en acide phosphorique augmente (v. chapitre 2) provoque une diminution du temps de germination de la précipitation de DCPD. Du fait que le temps de prise est intimement lié au temps de germination (v. annexe 7.4), le temps de prise diminue (v. fig. 3.19). La relation entre le temps de prise et la concentration en acide phosphorique est représentée sur la figure 3.26: l'inverse du temps de prise est proportionnel à la concentration en acide phosphorique. Les points obtenus avec une concentration en acide phosphorique de 4 et 5 M s'écartent de cette courbe, mais dans ces deux cas, le temps de prise n'a pas pu être mesuré, mais a été estimé.

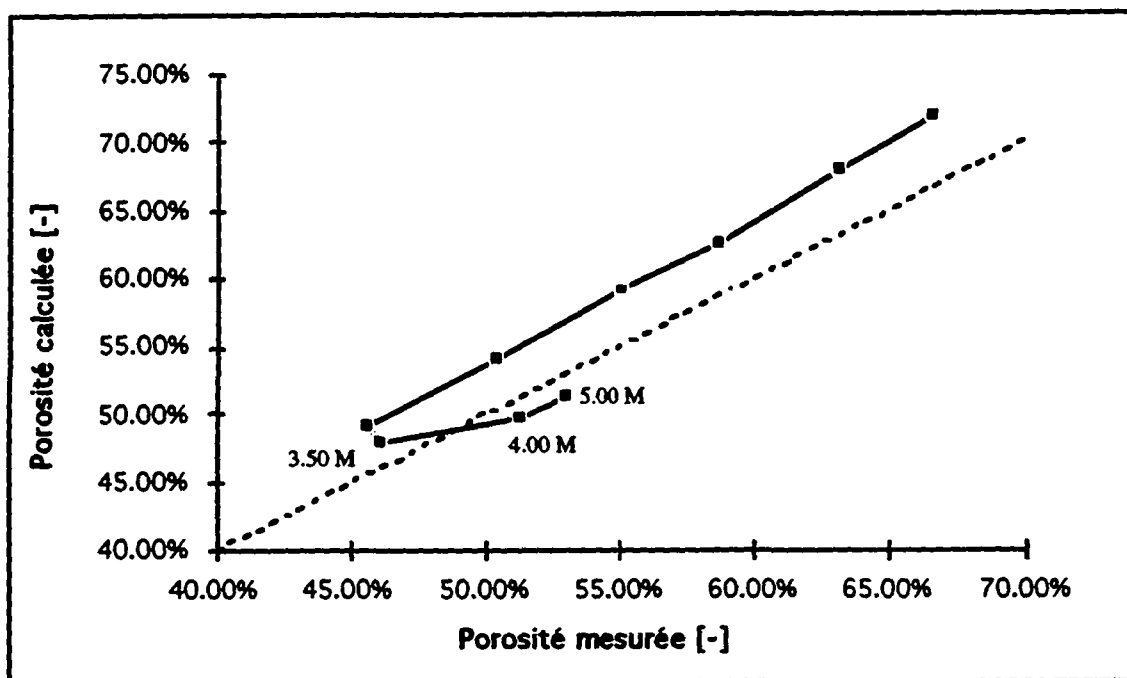




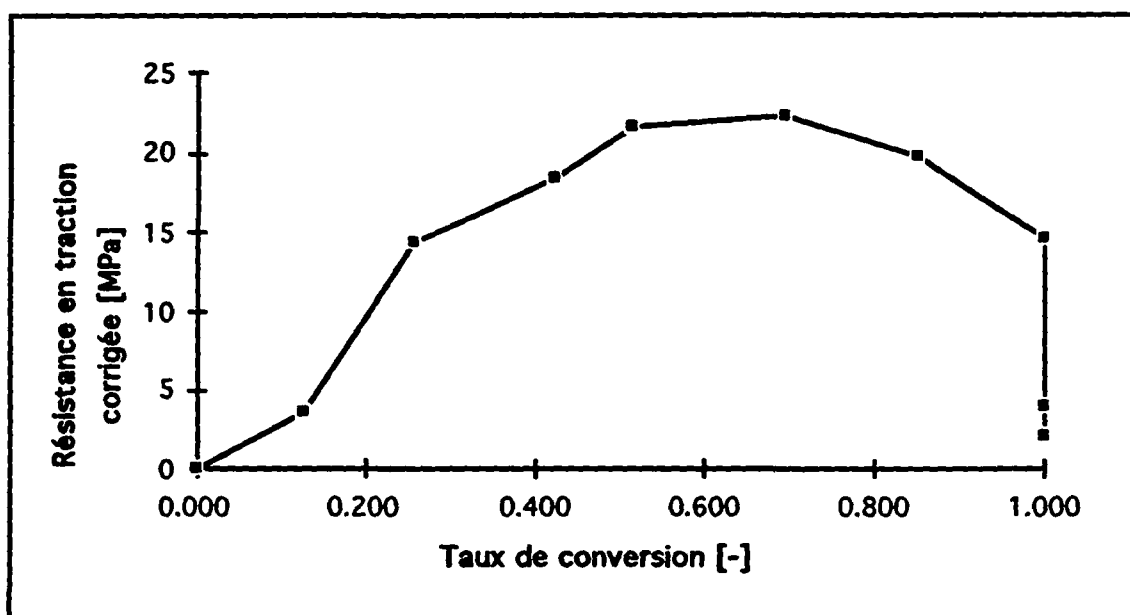
**Figure 3.26:** Relation entre le taux de conversion des ciments et l'inverse de leur temps de prise. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique. Droite de régression:  $1/t = 10^{-3} (4.72 + 2.26 [\text{H}_3\text{PO}_4])$ .  $r^2 = 0.9617$ .

Comme la prise du ciment se produit quasiment à volume constant et que la fraction de volume solide augmente lors de la prise, la porosité diminue lorsque la concentration en acide augmente (v. fig. 3.21). Selon la même procédure que celle utilisée précédemment, il est possible de modéliser l'évolution de la porosité en fonction de la concentration en acide phosphorique (v. fig. 3.27). Même s'il y a un décalage de la courbe vers le haut, la corrélation entre les mesures et les valeurs calculées est excellente.

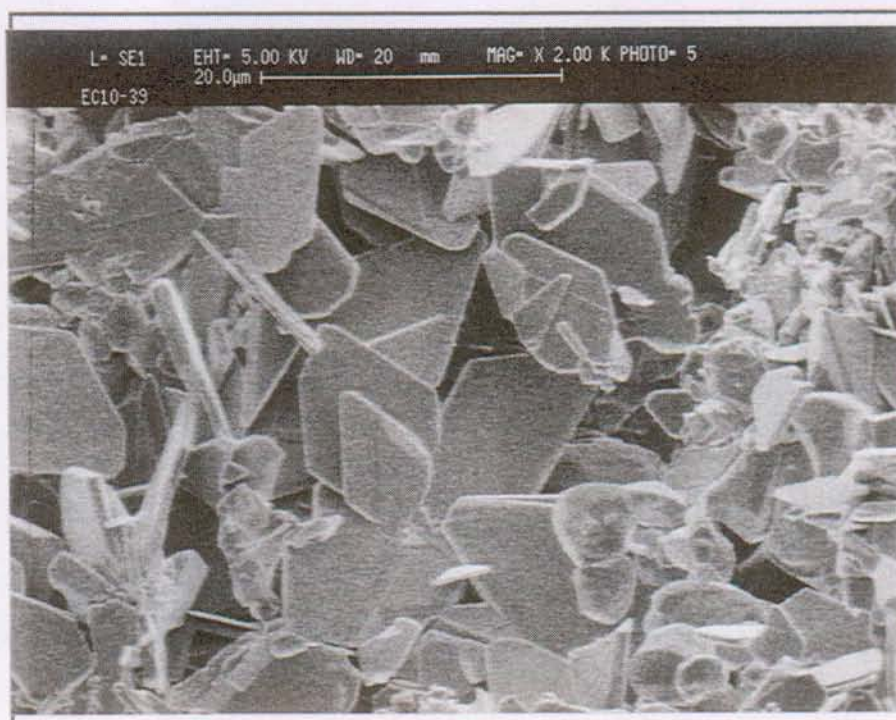
Les ciments deviennent plus résistants à la traction lorsque la concentration en acide phosphorique augmente (v. fig. 3.22 et 3.23). La comparaison des figures 3.22 et 3.23 montre que cet effet provient en partie de la variation de la porosité. Cela provient également de l'augmentation du taux de conversion de  $\beta$ -TCP en DCPD, et de l'affinage de la microstructure du ciment. L'effet très important du taux de conversion et de la microstructure sur la résistance en traction corrigée est représenté sur la figure 3.28. Cet effet confirme celui observé par Mirtchi et al.<sup>9</sup>, et Fukase et al.<sup>2</sup>. L'évolution de la microstructure est représentée sur les photos 3.9 et 3.10.



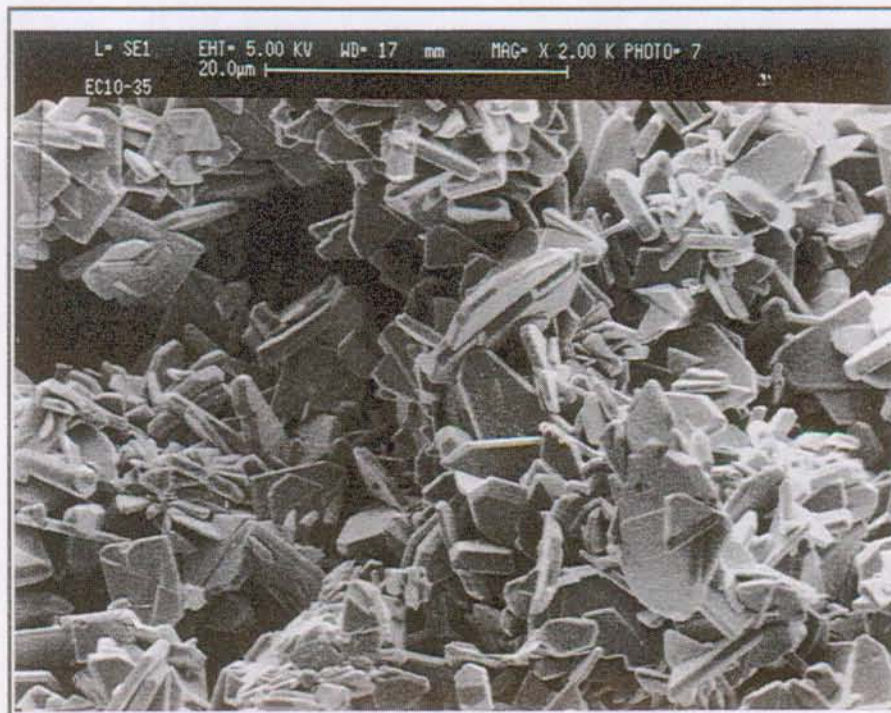
**Figure 3.27:** Calcul de la porosité des ciments suivant la concentration en acide phosphorique et comparaison avec les valeurs expérimentales. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique.



**Figure 3.28:** Relation entre le taux de conversion  $\gamma$  du  $\beta$ -TCP et la résistance à la traction d'un ciment. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique.



**Photo 3.9:** Micrographie d'un ciment préparé à partir 1.5 g de  $\beta$ -TCP et de 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique 1 M. L'échelle est donnée en haut de la photo.

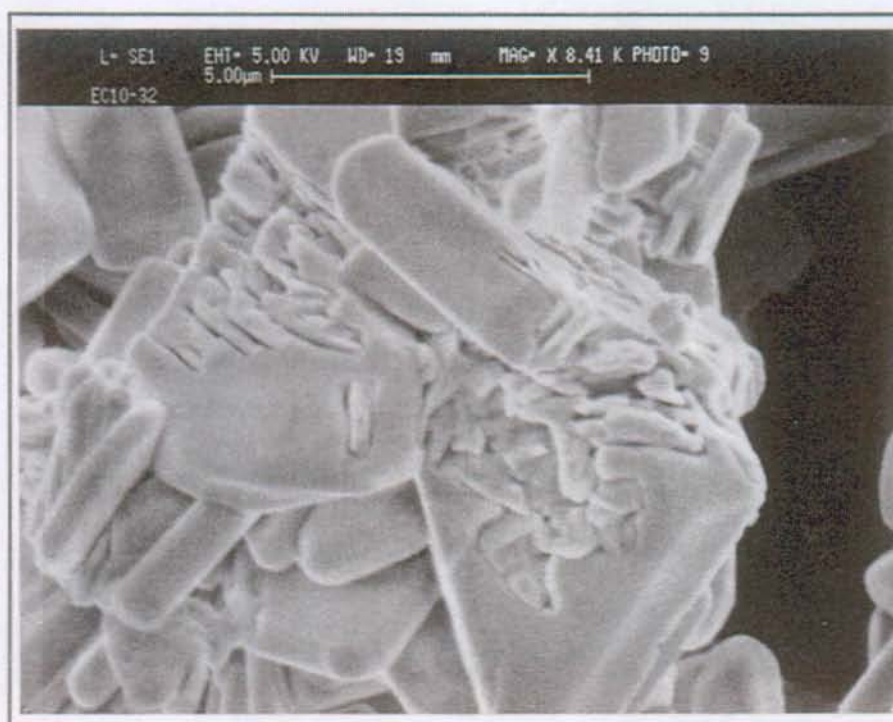


**Photo 3.10:** Micrographie d'un ciment préparé à partir 1.5 g de  $\beta$ -TCP et de 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique 3 M. L'échelle est donnée en haut de la photo.



### 3.3.2.2.2. Excès d'acide phosphorique

Lorsqu'il y a un excès d'acide phosphorique par rapport au  $\beta$ -TCP (voir équation "(3.2)"), il y a précipitation de DCP (v. fig. 3.24 et 3.25). Cette précipitation peut être expliquée à l'aide des travaux de Kosar-Grasic et al.<sup>38</sup> qui ont étudié les précipitations se produisant dans le système chlorure de calcium-phosphate de sodium-chlorure de sodium à 37°C et à des pH compris entre 2 et 5. Ces auteurs ont observé que le DCPD recrystallise en DCP à bas pH. Le temps nécessaire à cette recrystallisation est de quelques minutes à un pH de 3. Bien que la température de mélange des réactifs de nos ciments soit comprise entre 20 et 25°C, la température augmente rapidement jusqu'à 35-40°C lors de la prise, c'est à dire à des températures équivalentes à 37°C. Les observations par microscopie à balayage semblent confirmer qu'il y a recrystallisation de DCP à partir de DCPD: sur la photo 3.11, on voit des petits cristaux encastrés dans des plaquettes de DCPD.



**Photo 3.11:** Micrographie d'un ciment préparé à partir de 1.5 g de  $\beta$ -TCP et de 1.5 ml d'une solution 4.0 M en acide phosphorique.

La formation de DCP influence fortement le temps de prise (v. fig. 3.19), la porosité (v. fig. 3.21) et la résistance mécanique des ciments (v. fig. 3.22). La perte d'eau résultant de la recrystallisation de DCPD en DCP et la plus grande densité du DCP par rapport au DCPD entraînent une augmentation de la porosité du ciment (v. fig. 3.21). Cette augmentation ne permet cependant pas d'expliquer la très forte baisse de la résistance mécanique corrigée (v. fig. 3.23). Il est probable qu'il faille plutôt attribuer cette baisse à l'amointrissement de la résistance des plaquettes de DCPD par la recrystallisation de DCP (v. photo 3.11).

### 3.4. Conclusions

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que la composition et la granulométrie de la poudre de TCP, ainsi que la composition de la pâte de ciment ont un effet important sur les propriétés finales du ciment. Un bref récapitulatif est donné dans le tableau 3.1.

**Tableau 3.1:** Récapitulatif de l'influence de la granulométrie et de la composition de la poudre de TCP, ainsi que de la composition de la pâte de ciment sur les propriétés du ciment durci. Une augmentation est dénotée par "++", une diminution par "--" et une invariance par "o". Les faibles effets sont notés par "+" et "-", tandis que les effets incertains sont marqués entre parenthèses.

Augmentation de...	Temps de prise	Porosité	Taux de conversion	Résistance en traction corrigée
...la température de frittage	++	o	o	--
...la durée de broyage	o	o	o	o
...la fraction massique de $\alpha$ -TCP	--	o	o	o
...du volume de liquide de gâchage	++	++	++	--
...[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]	$\beta$ -TCP en excès -- $\beta$ -TCP en défaut --	--  ++	++  o	++  --

Ainsi, plus la surface spécifique de la poudre de  $\beta$ -TCP augmente, plus le temps de prise du ciment diminue. Au-dessous d'une surface spécifique de 1 m<sup>2</sup>/g, le temps de prise est une fonction linéaire de l'inverse de la surface spécifique de la poudre de  $\beta$ -TCP. Ce comportement indique que, dans le domaine précité, la dissolution de la poudre de  $\beta$ -TCP est une étape importante de la prise des ciments. Au-delà, l'étape de dissolution est tellement rapide qu'elle ne joue plus de rôle. La diminution du temps de prise est corrélée à une augmentation de la résistance en traction des ciments. Cette augmentation résulte de l'affinage de la microstructure du ciment durci. La température de calcination de la poudre de  $\beta$ -TCP a un effet plus fort sur le temps de prise que sur la résistance en traction. Ainsi, bien que la résistance en traction corrigée augmente lorsque la température de calcination diminue, la résistance en traction à temps de prise fixé augmente lorsque la température de calcination augmente.

Le broyage de la poudre de  $\beta$ -TCP permet d'augmenter la liquidité de la pâte de ciment. Il n'a par contre aucun effet particulier sur les autres propriétés des ciments. Tout au plus permet-il d'augmenter la surface spécifique de la poudre de  $\beta$ -TCP ce qui provoque une augmentation de la résistance en traction et une diminution du temps de prise.

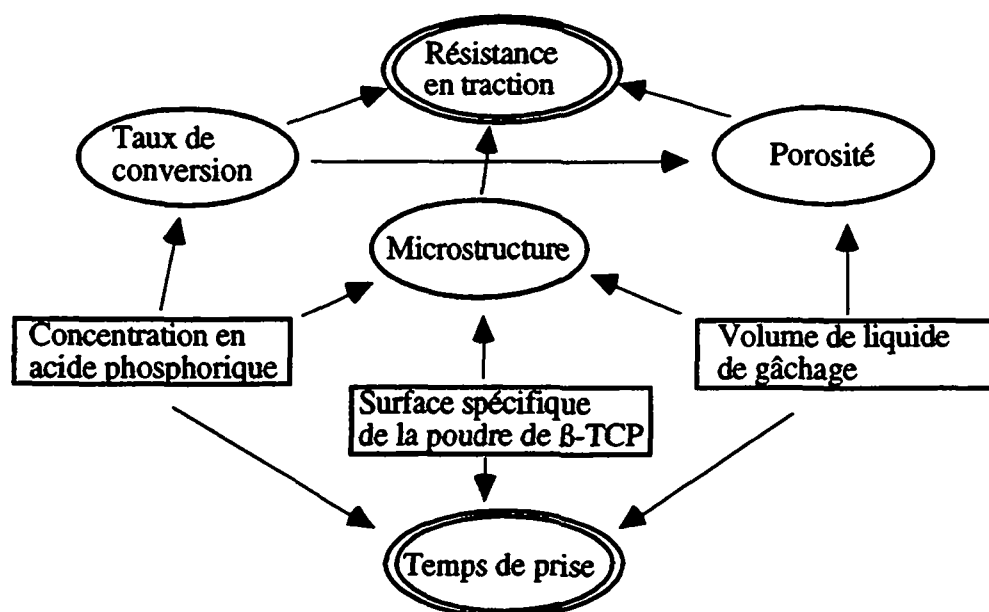
La présence d'une faible quantité de  $\alpha$ -TCP (jusqu'à environ 10%) ne modifie guère les propriétés physico-chimiques des ciments. Cependant,

de plus grandes quantités de  $\alpha$ -TCP provoquent une nette diminution du temps de prise, sans pour autant améliorer la résistance en traction. La présence de quantités importantes de  $\alpha$ -TCP ( $> 10\%$ ) est donc à éviter.

L'augmentation du volume de liquide de gâchage allonge le temps de prise et diminue la résistance. La diminution de la résistance provient d'une part de l'augmentation de la porosité et d'autre part de l'augmentation de la taille des précipités de DCPD. Ce dernier effet est plus fort que celui provoqué par l'augmentation du taux de conversion de  $\beta$ -TCP en DCPD, c'est à dire de l'augmentation de la fraction massique de phase liante.

L'action couplée de l'augmentation du taux de conversion et de l'affinage de la microstructure a un effet très important sur la résistance en traction de ciments gâchés avec différentes concentrations en acide phosphorique: la résistance augmente fortement jusqu'à ce que l'acide phosphorique devienne en excès. Dans ce cas, le DCPD recristallise en DCP ce qui affaiblit la structure. L'augmentation de la concentration en acide phosphorique provoque de plus une diminution du temps de prise des ciments.

Ces résultats montrent finalement que toutes les propriétés physico-chimiques des ciments sont intimement liées entre elles. Ainsi, la résistance en traction des ciments dépend de leur composition, de leur porosité et de leur microstructure, ces trois propriétés dépendant elles-mêmes du taux de conversion, du volume de liquide de gâchage et de la surface spécifique de la poudre de  $\beta$ -TCP (v. fig. 3.29). Si l'on désire contrôler le temps de prise et la résistance en traction des ciments, il faut donc choisir avec soin la concentration en acide phosphorique, le volume de liquide de gâchage et surtout la poudre de  $\beta$ -TCP. Si l'on veut maximiser la résistance en traction, il faut que la quantité d'acide phosphorique et de  $\beta$ -TCP soient dans une proportion équivalente au rapport stochiométrique défini par l'équation 3.2, ou que l'acide phosphorique soit légèrement en défaut. Il faut également minimiser le volume de liquide de gâchage et la surface spécifique de la poudre de  $\beta$ -TCP.



**Figure 3.29:** Organigramme de l'effet de la composition des ciments préparés à partir de mélanges  $\beta$ -TCP -  $H_3PO_4$  -  $H_2O$  sur leurs propriétés physico-chimiques. Les flèches indiquent sur quelles propriétés les divers facteurs agissent.

### 3.5. Bibliographie

- 1 Brown W.E. and Chow L.C., "A New Calcium Phosphate, Water-Setting Cement", *Cements Research Progress*, pp 351-79 in *Cements Research Progress-1987*. Edited by P.W. Brown. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
- 2 Fukase Y., Eanes E.D., Takagi S., Chow L.C., Brown W.E., "Setting Reactions and Compressive Strengths of Calcium Phosphate Cements", *J. Dent. Res.*, 69(12), 1852-1856, 1990
- 3 Sugawara A., Chow L.C., Takagi S., Chohayeb H., "In Vitro Evaluation of the Sealing Ability of a Calcium Phosphate Cement When Used as a Root Canal Sealer-Filler", *J. Endodon.*, 16(4), 162-165, 1990.
- 4 Chohayeb A.A., Chow L.C., Tsaknis P.J., "Evaluation of Calcium Phosphate as a Root Canal Sealer-Filler Material", *J. Endodon.*, 13(8), 384-387, 1987.
- 5 Sugawara A., Kusama K., Nishimura S., Nishiyama M., Ohashi M., Moro I., Chow L.C., Takagi S., "Biocompatibility and Osteoconductivity of Calcium Phosphate Cement", *J. Dent. Res.*, 69, 313, Abstr. N° 1628, 1990.
- 6 Lu J.H., Siew C., Robinson P.J., "New Attachment Following the Use of a Novel Calcium Phosphate System", *J. Dent. Res.*, 67, 352, Abstr. N° 1913, 1988.
- 7 Hanker J., Lupton C., Fredette S., Giammara B., Chow L., "Calcium Phosphate Binders for Hydroxylapatite Particles for Bone Repair", *J. Dent. Res.*, 66, 249, Abstr. N° 1144, 1987.
- 8 Hwang J.H., Siew C., Robinson P., Gruninger S.E., Chow L.C., Brown W.E., "Functional Evaluation of a New Calcium Phosphate Cement", *J. Dent. Res.*, 65, 195, Abstr. N° 233, 1986.
- 9 Mirtchi A.A., Lemaître J., Terao N., "Calcium Phosphate Cements: Study of the  $\beta$ -Tricalcium Phosphate - Monocalcium Phosphate System", *Biomaterials*, 10, 475-480, 1989.
- 10 Mirtchi A.A., Lemaître J., Munting E., "Calcium Phosphate Cements: Action of Setting Regulators on the Properties of the  $\beta$ -Tricalcium Phosphate - Monocalcium Phosphate Cements", *Biomaterials* 10(Nov.), 635-638, 1989.
- 11 Mirtchi A.A., Lemaître J., Munting E., "Microstructure and Strength Development in Calcium Phosphate Biocements", *Advanced Materials and Processes* 2, 797-802, 1990.
- 12 Nurse R.W., Welch J.H., Gutt W., "High-Temperature Phase Equilibria in the System Dicalcium Silicate-Tricalcium Phosphate", *J. Chem. Soc.*, 1077, 1959.
- 13 Welch J.H., Gutt W., "High-Temperature Studies of the System Calcium Oxide-Phosphorus Pentoxide", *J. Chem. Soc.*, 4442, 1961.
- 14 Fix W., Heymann H., Heinke R., "Subsolidus Relations in the System  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ", *J. Amer. Cer. Soc.*, 52(6), 346-347, 1969.
- 15 Eanes E.D., "Thermochemical studies on amorphous calcium phosphate", *Calcified Tissue Research*, 5, 133-145, 1970.
- 16 Wallaëys R., "Contribution à l'étude des apatites phosphocalciques", Thèse N°350, Université de Paris, Masson et Cie, 1952.
- 17 Bredig M.A., Franck H.H., Fuldner H., "Beiträge zur Kenntnis der Kalk-Phosphorsäure-Verbindungen II", *Ztschr. Elektrochem.*, 39(12), 959 - 969, 1933.
- 18 Monma H., Goto M., "Behavior of the  $\alpha$ - $\beta$  Phase Transformation in Tricalcium Phosphate", *Yogyo-Kyokai-Shi*, 91(10), 473-475- 1983.
- 19 Driessen A.A., Klein C.P.A.T., de Groot K., "Preparation and some properties of sintered  $\beta$ -whitlockite", *Biomaterials*, 3, 113-116, 1982.
- 20 Dickens B., Schroeder L.W., Brown W.E., "Crystallographic Studies of the Role of Mg as a Stabilizing Impurity in  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . I. The Crystal Structure of Pure  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ". *Journal of Solid State Chemistry*, 10, 232-248, 1974.
- 21 Mathew M., Schroeder L.W., Dickens B., Brown W.E., "The Crystal Structure of  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ". *Acta Crystallographica*, B 33, 1325-1333, 1977.
- 22 Van Wazer J.R., in "Phosphorus and Its Compounds", 1, 527, Interscience, 1958.
- 23 Lindsay W.L., in "Chemical Equilibria in Soils", p. 165, Wiley & Sons, 1979.

- 24 Kanazawa T., in "Inorganic Phosphate Materials", Materials Science Monographs, 52, 79-103, 1989.
- 25 Trömel G., Harkort H.-J., Hotop W., "Untersuchungen im System  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ", Zeitschrift für anorganische Chemie, 256(5-6), 253-272, 1948.
- 26 Ando J., "Phase diagrams of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  and  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaNaPO}_4$  Systems", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 31, 201-205, 1958.
- 27 LeGeros R.Z., Daculsi G., Kijkowska R., Kerebel B.; "The effect of magnesium on the formation of apatites and whitlockites", Magnesium in Health and Tissue, 11-19, edited by Y. Itokawa & J. Durlach, John Libbey & Co Ltd., 1989.
- 28 Thoma K., Alex R., Fensch-Kleemann E., "Biodegradable Controlled Release Implants Based on  $\beta$ -Tricalcium Phosphate Ceramic", Eur. J. Pharm. Biopharm., 38(3), 101-106, 1992.
- 29 Norme ASTM, N° D4318, "Standard test method for liquid limit, plastic limit, and plasticity index of soils", 750-765.
- 30 Carneiro F.L.L.B., Barcellos A., "Concrete Tensile Strength", Union of Testing and Research Laboratories for Materials and Structures, 13(March), 97-126, 1953.
- 31 Rudnick A., Hunter A.R., Holden F.C., "An analysis of the Diametral-Compression Test", Materials Research & Standards, April, 283-289, 1965.
- 32 Peltier R., "Theoretical Investigation of the Brazilian Test", Union of Testing and Research Laboratories for Materials and Structures, 19(Feb.), 30-69, 1954.
- 33 Wright P.J.F., "Comments on an Indirect Tensile Test on Concrete Cylinders", Magazine of Concrete Research, July, 87-96, 1955.
- 34 Mitchell N.B., "The Indirect Tension Test for Concrete", Materials Research & Standards, october, 780-788, 1961.
- 35 Bénard J., Combinaisons avec le phosphore, Nouveau traité de chimie minérale, Paul Pascal, vol. IV, 455-78, 1958.
- 36 Sadler L.Y., Sim K. G., "Minimize Solid-Liquid Mixture Viscosity By Optimizing Particle Size Distribution", Chemical Engineering Progress, 87(3), 68-71, 1991.
- 37 Kosar-Grasic B., Purgaric B., Füredi-Milhofer H., "Precipitation of Calcium Phosphates from Electrolyte Solutions-IV", J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 1877-1880, 1978.



## Chapitre 4

**Etude de l'effet des ions sulfate, pyrophosphate et  
citrate sur les propriétés physico-chimiques des  
ciments préparés à partir de mélanges  
 $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O et  
 $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O**

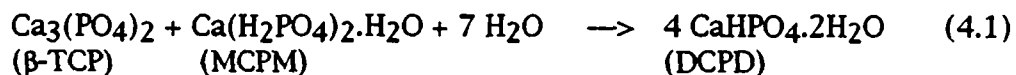
**4.0. Résumé**

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet des ions sulfate, pyrophosphate et citrate sur les propriétés physico-chimiques des ciments préparés à partir de mélanges  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O et  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O. Ces deux mélanges réagissent pour précipiter du phosphate dicalcique dihydraté (DCPD; CaHPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O). Cette étude montre que les trois ions retardent la prise des ciments. Leur efficacité est qualitativement identique à celle observée lors d'essais de croissance de DCPD: ions pyrophosphate > ions citrate > ions sulfate. Ces résultats suggèrent que (1) l'effet de ces ions est dû à l'inhibition de la croissance cristalline de DCPD et que (2) tous les inhibiteurs de la croissance cristalline de DCPD sont des retardateurs de prise de deux ciments étudiés.

L'effet des ions sulfate est double: en-dessous d'une concentration de 0.1 M, ils augmentent le temps de prise en inhibant la croissance cristalline de DCPD. Au-delà, le gypse (CSD; CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) précipite avant les cristaux de DCPD, et agit comme germe pour ces derniers. Cela provoque une diminution du temps de prise, un affinage de la microstructure et une augmentation de la résistance des ciments.

**4.1. Introduction**

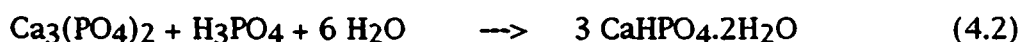
Un nouveau ciment à base de phosphate de calcium a été récemment étudié par Mirtchi et al.<sup>1-3</sup>. Ce ciment est composé de phosphate tricalcique  $\beta$  ( $\beta$ -TCP;  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), de phosphate monocalcique monohydraté (MCPM; Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) et d'eau. La réaction de prise s'écrit:



Comme ce ciment a une composition très proche de celle de la partie minérale de l'os humain, c'est un candidat idéal comme substitut osseux. Cependant, dans cette perspective il faut que la plasticité et le temps de prise de la pâte de ciment, ainsi que la résistance en traction du ciment durci correspondent aux exigences des praticiens. Or, le temps de prise (30") et la résistance en traction (1.2 MPa) des ciments composés de mélanges  $\beta$ -TCP - MCPM - H<sub>2</sub>O sont faibles<sup>2</sup>. Par comparaison, la résistance en traction de l'os cortical est de 50 à 150 MPa<sup>4</sup>. De plus, il est généralement admis que la résistance en compression des ciments doit être supérieure à celle de l'os spongieux<sup>5</sup> (5

MPa). Pour remédier à ce problème, divers additifs peuvent être utilisés pour améliorer et mieux contrôler ces deux propriétés<sup>2</sup>. L'ajout de 10 à 20% poids de pyrophosphate de calcium (CPP;  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), de sulfate de calcium hémihydraté (CSH;  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) et de CSD augmente le temps de prise de 10 à 20 fois. Dans le même temps, le CSH double la résistance en traction, alors que le CPP et le CSD ne la modifient pas. L'effet de ces divers additifs sur le temps de prise n'a pas été expliqué par Mirtchi et al.<sup>2</sup>. Or, le contrôle du temps de prise et de la résistance des ciments passe par la compréhension des mécanismes d'action de ces additifs. Le but de ce chapitre a donc consisté à combler cette lacune.

Dans cette perspective, le système  $\beta$ -TCP - MCPM - additif -  $\text{H}_2\text{O}$  (additif = CSH, CSD ou CPP) a été simplifié de manière à rendre l'analyse des résultats plus simple. Le MCPM a été remplacé par un mélange de  $\beta$ -TCP et d'acide phosphorique, tandis que les ions sulfate et pyrophosphate ont été ajoutés sous la forme d'une solution aqueuse. Ces modifications permettent d'éviter tout artefact lié à la cinétique de dissolution de MCPM, CSH, CSD ou CPP. La réaction de prise n'est alors caractérisée que par deux étapes: la dissolution de  $\beta$ -TCP et la précipitation de DCPD. Elle s'écrit:



La première partie de ce chapitre consiste donc en une étude des effets des ions sulfate et pyrophosphate sur les propriétés physico-chimiques de tels ciments. Ces études sont complétées par des essais effectués avec les ions citrate, ions qui, tout comme les ions pyrophosphate, sont présents dans les os humains<sup>6</sup>, et inhibent la croissance de DCPD (voir chapitre 2). Les ions sont ajoutés sous forme de solutions d'acide sulfurique, de pyrophosphate de sodium et de citrate de sodium.

Dans la deuxième partie du chapitre, les effets de ces trois ions sont testés sur les ciments de type  $\beta$ -TCP - MCPM -  $\text{H}_2\text{O}$ . L'objectif de ces mesures est de pouvoir comparer les mesures faites sur les ciments de type  $\beta$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  aux mesures faites par Mirtchi et al.<sup>2</sup>. Les ions sont ajoutés sous forme liquide (acide sulfurique, solutions de pyrophosphate de sodium et de citrate de sodium) ou solide (sulfates de métaux alcalins et alcalino-terreux, CPP).

## 4.2. Ciment de type $\beta$ -TCP - $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$

### 4.2.1. Partie expérimentale

#### 4.2.1.1. Matériaux

Tétra-pyrophosphate de sodium anhydre ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  Fluka; art. 71920, N°307871/1). Citrate tri-sodique dihydraté ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Fluka; art. 6448.0500, N°121A586248).  $\beta$ -TCP préparé à partir de phosphate dicalcique anhydre (DCP;  $\text{CaHPO}_4$ ; Merck; art. 2144, N°535K973044), et de HAP ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  Bioland; Toulouse, France). La poudre a été tout d'abord mélangée dans un mélangeur Turbula (type T2C) avec 10 billes d'alumine de 4 g chacune, à une vitesse de 42 RPM et pendant 30 minutes. Le mélange a ensuite été calciné à 1150°C pendant 4 heures sous air sec. Une fois refroidi, le corps partiellement fritté a été broyé jusqu'à ce que tout passe au tamis de 250  $\mu\text{m}$ . Enfin, la poudre a été homogénéisée par mélange au Turbula pendant 30 minutes à 42 RPM.

#### 4.2.1.2. Préparation des échantillons

Le ciment est composé de 1.5 g de  $\beta$ -TCP et de 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique et de l'additif considéré (acide sulfurique, pyrophosphate de sodium ou citrate de sodium). La concentration en acide phosphorique est de 2 M. Cependant, lors de l'ajout d'acide sulfurique, la solution possède soit une concentration en acide phosphorique de 2.0 M, soit une concentration variable de telle manière que la concentration totale en acide phosphorique et acide sulfurique reste constante à 2.0 M. Les concentrations en acide sulfurique, pyrophosphate de sodium et citrate de sodium sont variées, respectivement, entre 0 et 1.2 M, 0 et 0.033 M, et 0 et 0.1 M.

#### 4.2.1.3. Caractérisations

Les échantillons ont été caractérisés par des mesures de temps de prise, de porosité, de résistance mécanique et de gravimétrie. Ces mesures ont été faites selon les procédures décrites dans le chapitre 3. Le taux de conversion a été calculé comme décrit dans l'annexe 7.2, tandis que la résistance en traction corrigée ( $= \sigma_{\text{corr}}$ ) est définie par  $\sigma_{\text{corr}} = \sigma / (1-p^{1/3})(1-p^{2/3})$ , où  $\sigma$  est la résistance en traction et  $p$  est la porosité.

Les échantillons ont été observés par microscopie à balayage et analysés par diffraction de rayons x. Les détails de la préparation des échantillons sont également donnés dans le chapitre 3.

### 4.2.2. Résultats & Discussion

#### 4.2.2.1. Ions sulfate

Toutes les propriétés des ciments présentent un point singulier à une concentration en acide sulfurique de 0.1 M. L'effet est particulièrement important pour le temps de prise (v. fig. 4.1 et 4.8): il quadruple jusqu'à 0.1 M, puis revient à sa valeur initiale jusqu'à une concentration de 0.8 M. Ce comportement est indépendant de l'acidité de la solution. Il ne dépend que de la concentration en ions sulfate.

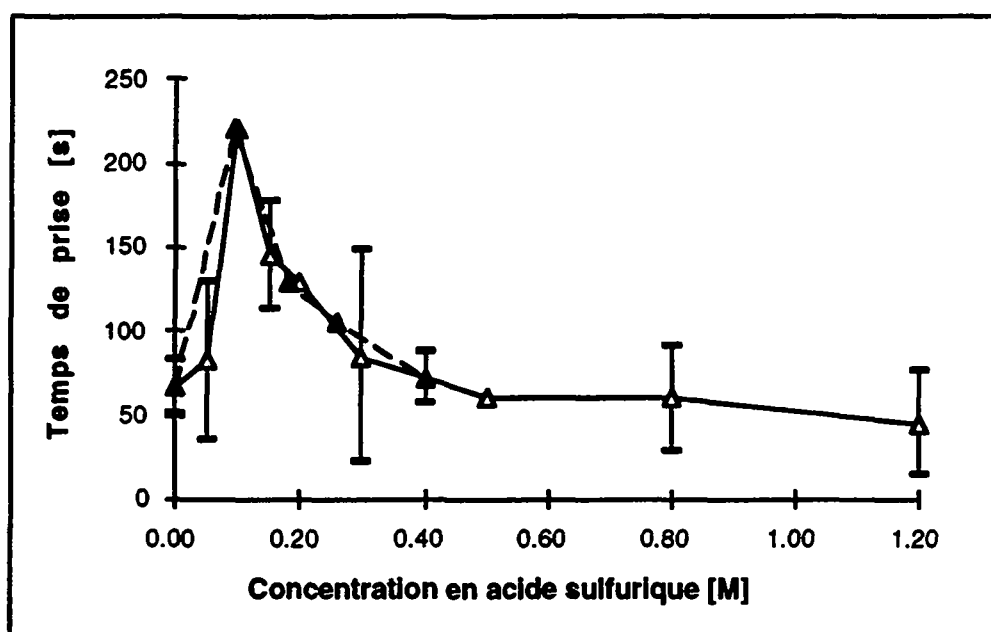
L'augmentation du temps de prise entre 0 et 0.1 M est accompagnée par une légère modification de la microstructure du ciment durci (v. photos 4.1 et 4.2). De petits cristaux apparaissent. Leur composition ne peut malheureusement pas être déterminée, car nos échantillons sont trop poreux et trop mauvais conducteurs électriques. Cependant, comme la réaction entre l'acide sulfurique et le  $\beta$ -TCP produit un mélange de DCPD et de CSD (v. réaction 4.3), il est probable que ces cristaux sont composés de CSD.



En supposant la présence de petits cristaux de CSD, les photos 4.1 et 4.2 montrent que la taille et la morphologie des cristaux de DCPD ne sont pas modifiées par la présence d'une concentration de 0.1 M en ions sulfate. Cela signifie que ces ions n'ont pas d'influence sur la germination des cristaux de DCPD. De plus, comme les ions sulfate ne ralentissent pas la vitesse de dissolution de  $\beta$ -TCP, ne modifient pas la solubilité de  $\beta$ -TCP ou de DCPD, et inhibent la croissance cristalline de DCPD, ce dernier effet doit être tenu pour responsable de l'allongement du temps de prise à une concentration en ions sulfate comprise entre 0 et 0.1 M. Toutefois, les mesures de cinétique de prise des ciments (v. annexe 7.4) montrent que les ions sulfate ne

ralentissent pas significativement la croissance cristalline de DCPD à une concentration de 0.1 M. Ces résultats peuvent être interprétés en supposant que l'effet des ions sulfate dépend du rapport entre la quantité absolue de ions sulfate en solution et la surface totale des cristaux de DCPD. Cette hypothèse signifie que plus la croissance cristalline de DCPD progresse, plus l'effet des ions sulfate diminue.

Au-delà d'une concentration de 0.1 M, le temps de prise diminue et la microstructure s'affine (v. photos 4.3 et 4.4). Les cristaux deviennent beaucoup plus petits et plus fins. Ces phénomènes sont interprétés en supposant que (1) des cristaux de CSD précipitent rapidement et (2) agissent comme germes pour les cristaux de DCPD. Ces 2 hypothèses permettraient d'expliquer l'affinage de la microstructure et la précipitation en forme d'étoile (v. photo 4.4.).



**Figure 4.1:** Influence de la concentration en acide sulfurique du liquide de gâchage sur le temps de prise des ciments. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique et d'acide sulfurique. Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. Triangles noirs: [acide] = constante. Triangles blancs:  $[H_3PO_4] = 2$  M.



**Photo 4.1:** Micrographie d'un ciment préparé à partir de 1.5 g de  $\beta$ -TCP, de 1.2 ml d'une solution 0.05 M en acide sulfurique et 2.0 M en acide phosphorique. Une particule de  $\beta$ -TCP frittée est visible au centre de la photo. On voit très clairement une dissolution intergranulaire.

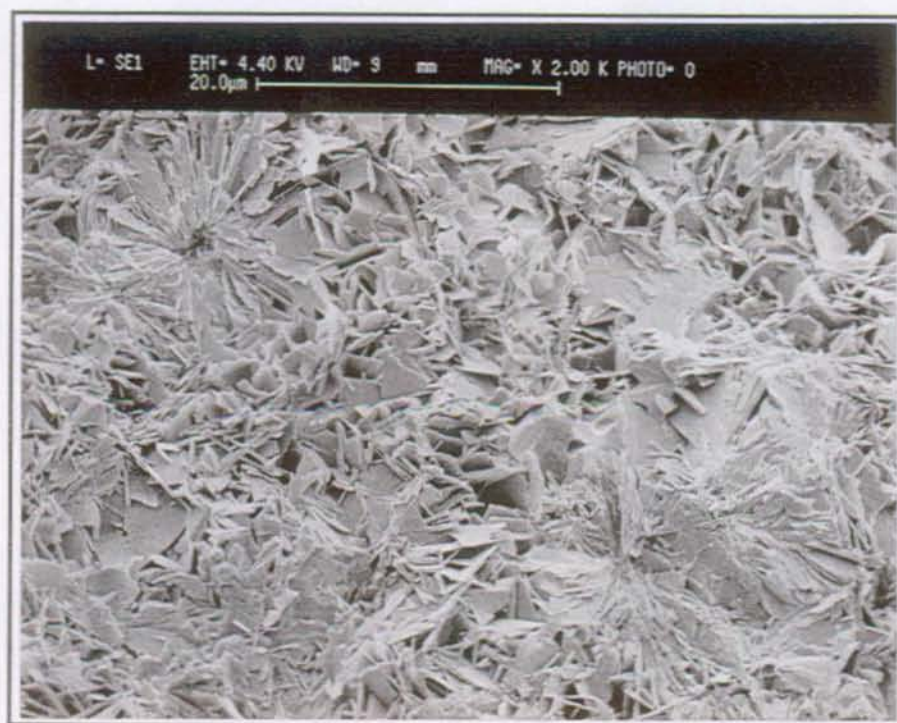


**Photo 4.2:** Micrographie d'un ciment préparé à partir de 1.5 g de  $\beta$ -TCP, de 1.2 ml d'une solution 0.10 M en acide sulfurique et 2.0 M en acide phosphorique.





**Photo 4.3:** Micrographie d'un ciment préparé à partir de 1.5 g de  $\beta$ -TCP, de 1.2 ml d'une solution 0.20 M en acide sulfurique et 2.0 M en acide phosphorique.



**Photo 4.4:** Micrographie d'un ciment préparé à partir de 1.5 g de  $\beta$ -TCP, de 1.2 ml d'une solution 0.80 M en acide sulfurique et 2.0 M en acide phosphorique.

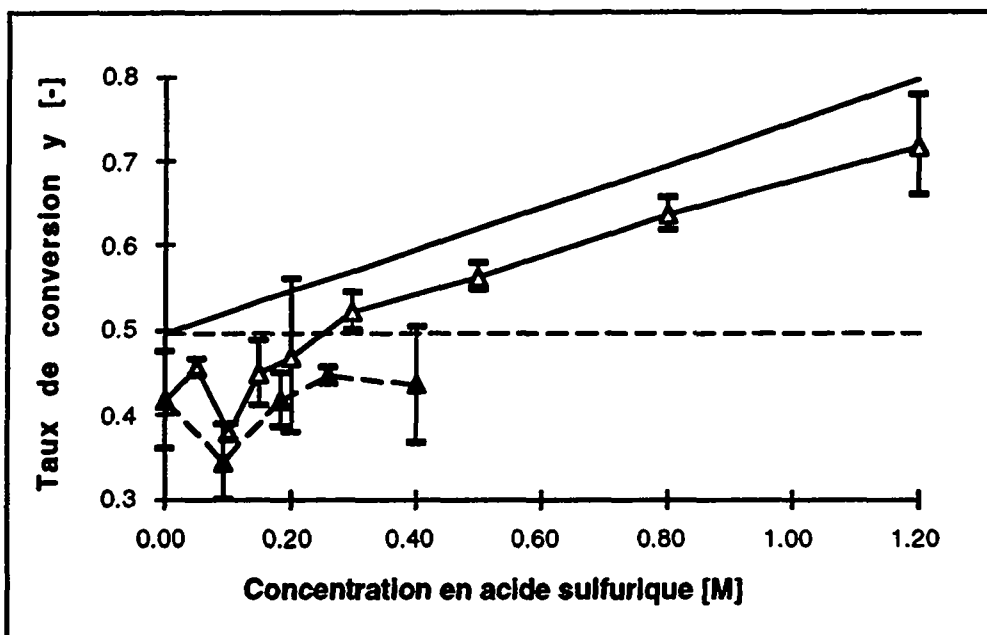
La première hypothèse est basée sur le fait que la solubilité de CSD dans une solution aqueuse est faible par rapport aux concentrations en acide sulfurique utilisées (solubilité: 0.01 M; voir chapitre 2). De ce fait, il doit y avoir précipitation spontanée de CSD. Le temps d'induction de cette précipitation diminue très rapidement avec l'augmentation de la saturation en solution. Une étude de Klepetsanis et Koutsoukos<sup>7</sup> montre qu'à 30°C, le temps d'induction de la précipitation homogène de CSD est de 160 minutes à 0.045 M, et de 25 minutes à 0.055 M. Compte tenu de nos concentrations en ions sulfate et de la présence en solution de particules de  $\beta$ -TCP permettant d'accélérer la germination de CSD, un temps d'induction de 1 minute semble cohérent avec les mesures des deux auteurs ci-dessus.

Concernant la deuxième hypothèse, le CSD et le DCPD possèdent tous deux une maille monoclinique, des paramètres de maille quasiment identiques et la même densité<sup>8,9</sup>. La similitude entre les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  est telle que les ions sulfates peuvent se substituer aux ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  pour former des phosphogypses de formule  $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>9-12</sup>. De par ces similitudes de microstructure, la précipitation de CSD peut donc agir comme phase germinative pour les précipités de DCPD. Un tel effet aurait pour conséquence (1) d'augmenter le nombre de cristaux de DCPD et (2) de diminuer la concentration en ions sulfate en solution. Comme la masse de DCPD précipitée dépend de la surface des cristaux déjà présents, et que les ions sulfate ralentissent la croissance de DCPD, les deux effets cités ci-dessus expliqueraient l'augmentation de la vitesse de prise et la diminution de la taille des précipités de DCPD.

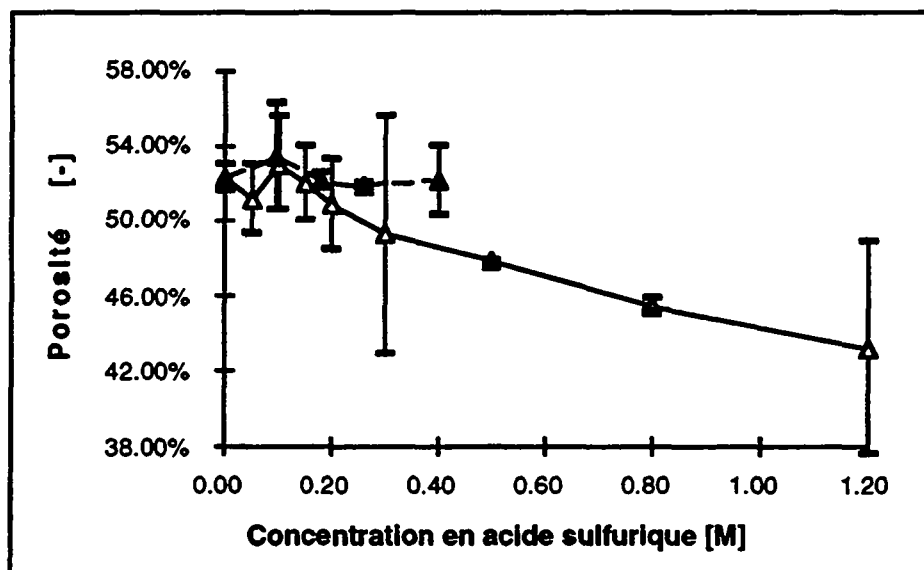
Si l'on regarde le comportement global des ciments, la porosité a tendance à diminuer (v. fig. 4.3), alors que le taux de conversion, la résistance en traction et la résistance en traction corrigée augmentent (v. fig. 4.2, 4.9, 4.4, et 4.5). Lorsque l'acidité totale est gardée constante, le temps de prise et la résistance en traction corrigée suivent la même courbe que celle décrite par les ciments contenant une concentration en acide phosphorique constante (v. fig. 4.1 et 4.5). Ce n'est pas tout à fait le cas pour la résistance mécanique, la porosité et le taux de conversion des ciments: ces propriétés suivent le même comportement à basse concentration en acide sulfurique, mais ont tendance à rester constantes au-delà.

Les figures 4.2 et 4.9 représentent l'évolution du taux de conversion des ciments suivant la concentration en acide sulfurique. Ce taux passe par un minimum à une concentration de 0.1 M en ions sulfate. Les expériences effectuées dans l'annexe 7.5 montrent que ce taux de conversion ne varie pas au-delà de 24 heures (24 heures = durée de vieillissement des ciments dans de l'eau). On ne peut donc pas attribuer ce minimum à un effet de la cinétique de prise. Il résulte peut-être de phénomènes liés aux équilibres de solubilité.

Comme la réaction 4.2 est caractérisée par un changement de volume positif et que la réaction de prise se produit à volume apparent constant, plus le taux de conversion de  $\beta$ -TCP en DCPD augmente, plus la porosité diminue (v. fig. 4.3). De plus, les études du chapitre 3 ont mis en évidence qu'une diminution du taux de conversion provoquait une diminution de la résistance en traction des ciments (v. fig. 4.4). Ces deux phénomènes sont la raison pour laquelle l'effet du minimum de taux de conversion se reporte sur la porosité, la résistance en traction et la résistance en traction corrigée des ciments (v. fig. 4.3 à 4.5).

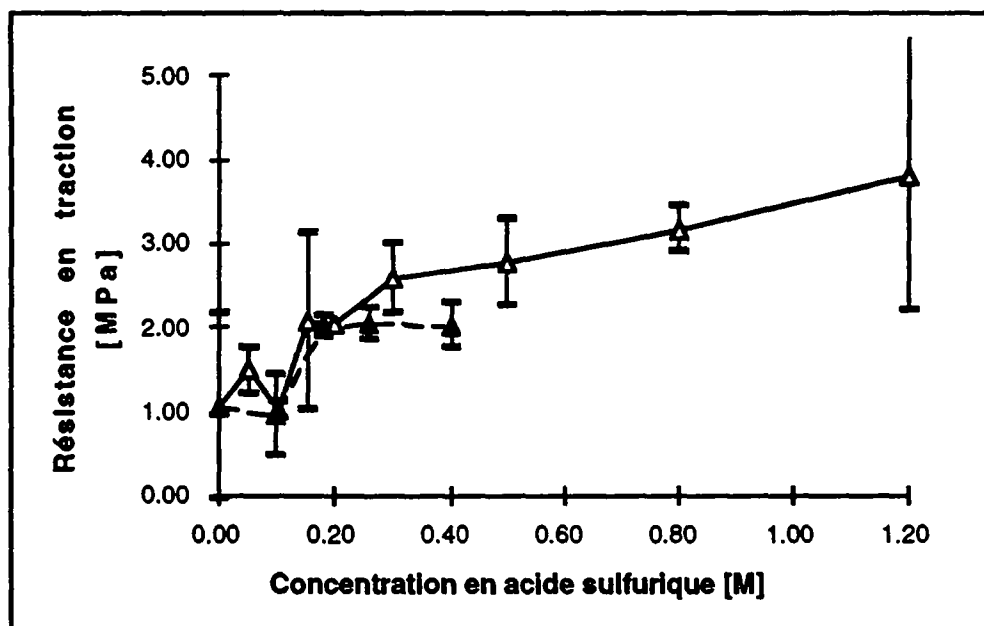


**Figure 4.2:** Influence de la concentration en acide sulfurique sur le taux de conversion  $y$  du  $\beta$ -TCP dans les ciments. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique et d'acide sulfurique. Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. Triangles noirs: [acide] = constante. Triangles blancs:  $[H_3PO_4] = 2$  M. Les deux lignes correspondent à une réaction complète de l'acide avec le  $\beta$ -TCP.

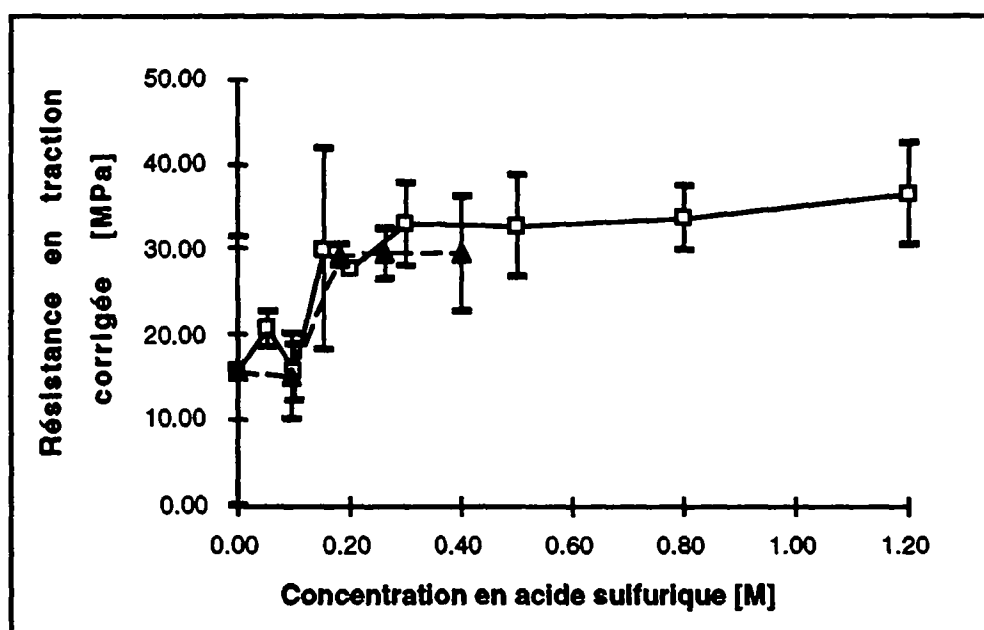


**Figure 4.3:** Influence de la concentration en acide sulfurique du liquide de gâchage sur la porosité des ciments. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique et d'acide sulfurique. Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. Triangles noirs: [acide] = constante. Triangles blancs:  $[H_3PO_4] = 2$  M.



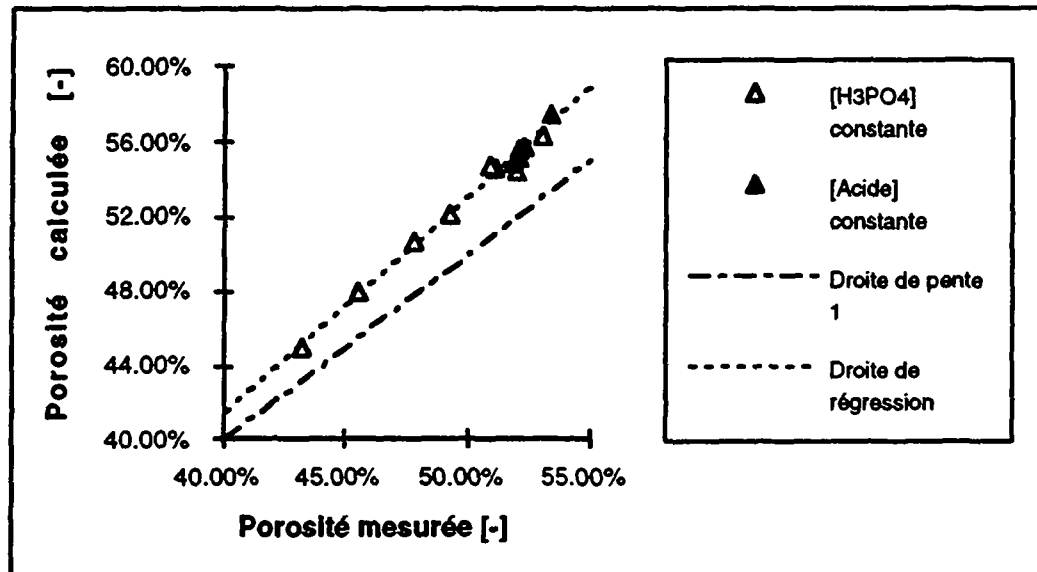


**Figure 4.4:** Influence de la concentration en acide sulfurique sur la résistance à la traction des ciments. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique et d'acide sulfurique. Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. Triangles noirs: [acide] = constante. Triangles blancs:  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 2 \text{ M}$ .



**Figure 4.5:** Influence de la concentration en acide sulfurique sur la résistance à la traction corrigée des ciments. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique et d'acide sulfurique. Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. Triangles noirs: [acide] = constante. Triangles blancs:  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 2 \text{ M}$ .

Comme pour les ciments gâchés avec une solution d'acide phosphorique de concentration et de volume variable (v. chap. 3), la variation de la porosité selon la concentration en acide sulfurique (v. fig. 4.3) peut être calculée (v. fig. 4.6). L'ajustement de la courbe expérimentale est qualitativement excellent.

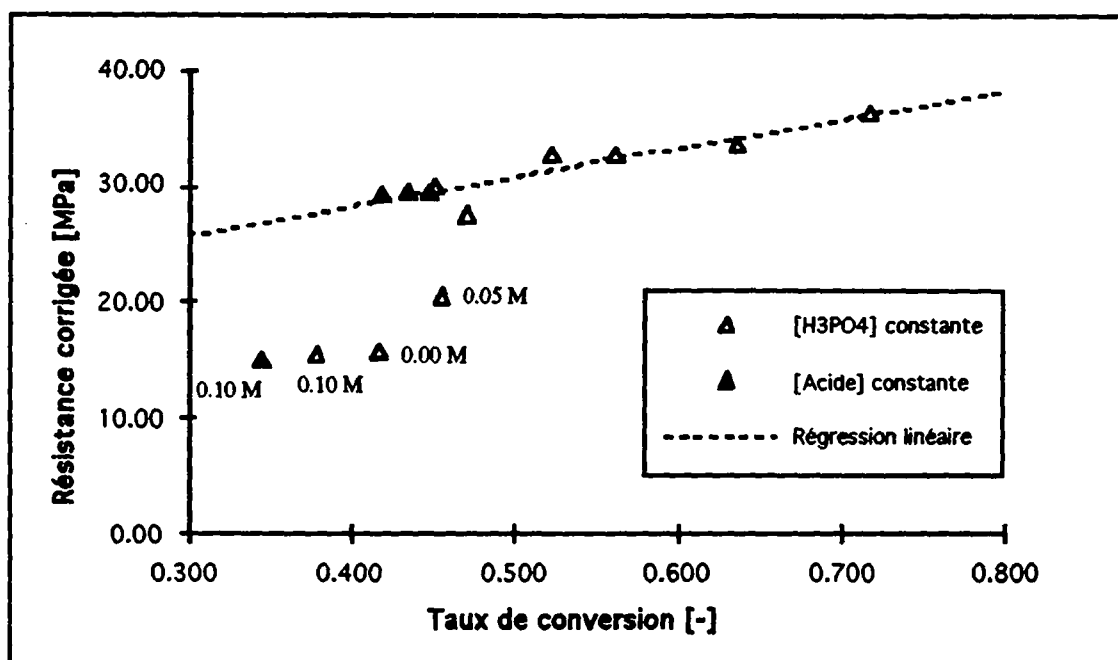


**Figure 4.6:** Calcul de l'influence de la concentration en acide sulfurique du liquide de gâchage sur la porosité des ciments. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique et d'acide sulfurique.

Droite de régression:  $P_{\text{calc}} = -0.048 + 1.157 P_{\text{mes}}$ ,  $r^2 = 0.9878$ .

La résistance mécanique corrigée double au-delà d'une concentration en acide sulfurique de 0.1 M (v. fig. 4.5). Ce comportement ne dépend que de la concentration en acide sulfurique et non de la concentration en acide phosphorique. Le report de la résistance en traction corrigée en fonction du taux de conversion des ciments (v. fig. 4.7) montre que ce saut de résistance ne dépend pas non plus du taux de conversion. Cet effet est probablement dû à un affinage de la microstructure des ciments (v. photos 4.1, 4.2, 4.3 et 4.4).

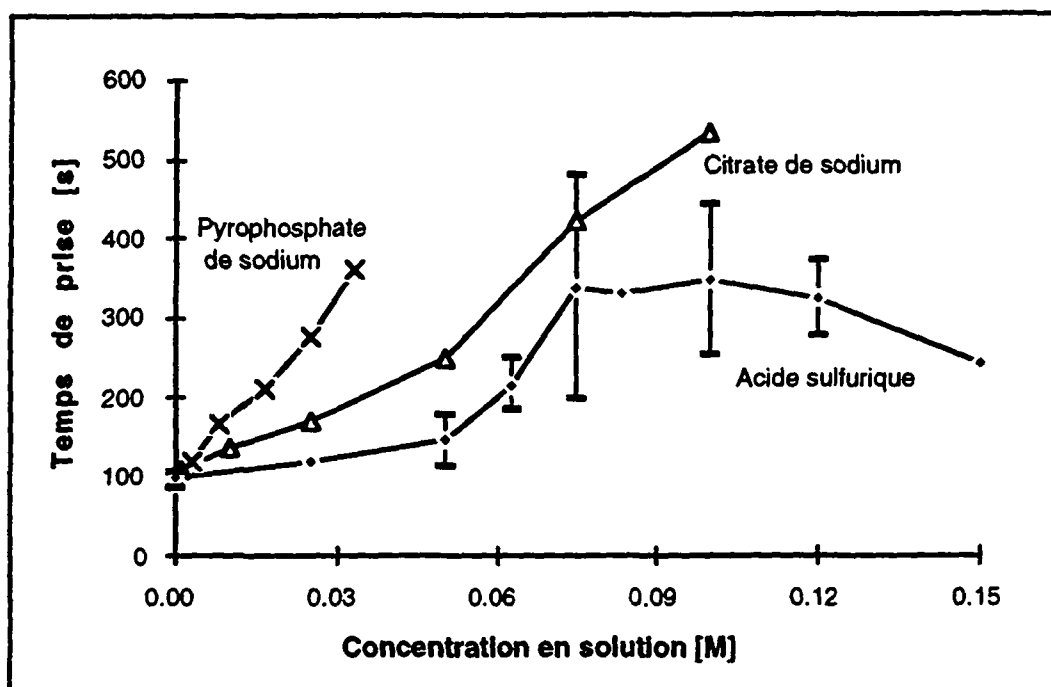
En conclusion, les résultats présentés ci-dessus montrent que l'ajout de ions sulfate à nos ciments permet de modifier leur temps de prise et leur résistance en traction. Un maximum de temps de prise est obtenu lorsque la concentration en ions sulfate est d'environ 0.10 M. Le temps de prise à cette concentration est 3 à 4 fois plus long que sans ions sulfate. Ce maximum est attribué à deux phénomènes ayant des conséquences opposées: (1) lorsque la concentration en ions sulfate augmente, la vitesse de croissance des cristaux de DCPD diminue, ce qui a pour effet d'augmenter le temps de prise. (2) Au-dessus d'une concentration d'environ 0.10 M, le CSD précipite avant le DCPD. Les précipités de CSD agissent alors comme germes pour la croissance de DCPD, ce qui diminue le temps de prise, affine la microstructure et augmente la résistance en traction des ciments. L'affinage de la microstructure du ciment apparaît entre des concentrations de 0.10 et 0.20 M en ions sulfate. Cet affinage permet de doubler la résistance en traction corrigée des ciments. A de plus hautes concentrations, la résistance en traction corrigée ne varie plus. Par contre, le temps de prise diminue.



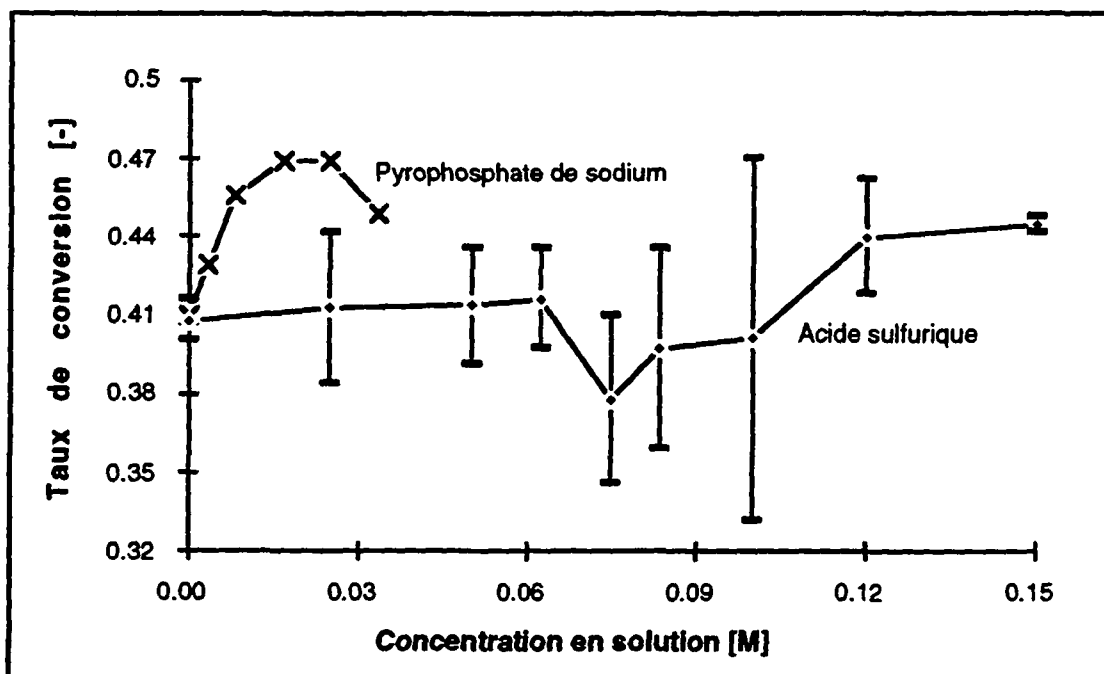
**Figure 4.7:** Relation entre le taux de conversion  $y$  du phosphate tricalcique  $\beta$  et la résistance à la traction corrigée d'un ciment. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique et d'acide sulfurique. Les concentrations indiquées sur le graphique sont les concentrations en acide sulfurique des ciments qui n'ont pas été pris en compte dans le calcul de la régression linéaire.  
Droite de régression:  $\sigma = 18.03 + 25.44 y$ .  $r^2 = 0.8511$ .

#### 4.2.2.2. Ions pyrophosphate

L'ajout des ions pyrophosphate provoque une augmentation du temps de prise et du taux de conversion des ciments (v. fig. 4.8 et 4.9.). Le temps de prise des ciments est multiplié par 4 lorsque la concentration en ions pyrophosphate passe de 0 à 0.033 M (v. fig. 4.8). Cet effet est nettement plus important que celui provoqué par les ions citrate ou sulfate. En revanche, les ions pyrophosphates n'ont pas d'effet sur la porosité (moyenne  $\mu = 51.5\%$ ; écart-type  $\sigma = 0.5\%$ ) et sur la résistance en traction des ciments ( $\mu = 0.70$  MPa;  $\sigma = 0.20$  MPa). Cependant, vu la faible résistance des échantillons testés, nous restons prudents par rapport à cette dernière conclusion, et ce d'autant plus que les échantillons sont très granuleux et friables. Concernant la microstructure, les observations au microscope à balayage ne permettent pas de discerner des changements suivant la concentration en ions pyrophosphate (v. photos 4.5 et 4.6).



**Figure 4.8:** Influence de la concentration de solutions d'acide sulfurique, de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , et de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$  sur le temps de prise de nos ciments. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique 2 M et de l'additif considéré. Les barres d'erreur (confiance: 90%) n'ont été placées que sur la courbe de l'acide sulfurique pour ne pas surcharger le graphique.



**Figure 4.9:** Influence de la concentration de solutions d'acide sulfurique, de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , et de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$  sur le taux de conversion de nos ciments. Composition des ciments: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'une solution d'acide phosphorique 2 M et de l'additif considéré. Les barres d'erreur (confiance: 90%) n'ont été placées que sur la courbe de l'acide sulfurique pour ne pas surcharger le graphique.



**Photo 4.5:** Micrographie d'un ciment préparé à partir de 1.5 g de  $\beta$ -TCP, de 1.2 ml d'une solution 2.0 M en acide phosphorique. L'échelle est indiquée en bas de la photo.



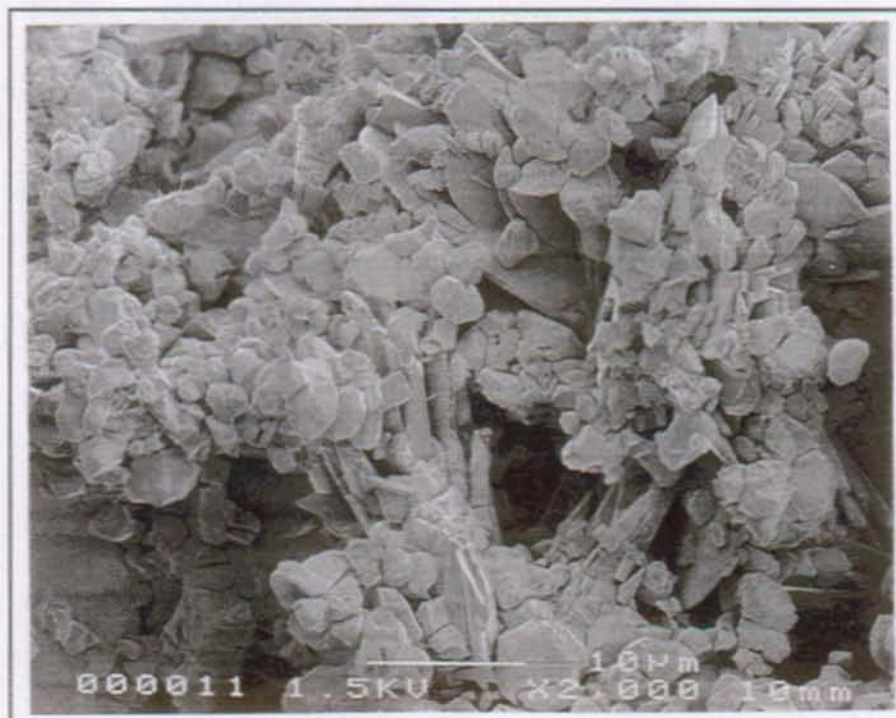
**Photo 4.6:** Micrographie d'un ciment préparé à partir de 1.5 g de  $\beta$ -TCP, de 1.2 ml d'une solution 0.033 M en pyrophosphate de sodium et 2.0 M en acide phosphorique. L'échelle est indiquée en bas de la photo.



#### 4.2.2.3. Ions citrate

Bien que moins fort que celui des ions pyrophosphate, l'effet des ions citrate sur le temps de prise n'en reste pas moins très important. Le temps de prise est multiplié par 5 entre 0 et 0.1 M (v. fig. 4.8). Cet effet est également à attribuer au ralentissement de la cinétique de dissolution de  $\beta$ -TCP et de la cinétique de croissance de DCPD (v. chap. 2).

Tout comme les ions pyrophosphate, les ions citrate ne modifient pas significativement la porosité ( $\mu = 52.3\%$ ;  $\sigma = 0.3\%$ ) et la résistance ( $\mu = 0.66$  MPa;  $\sigma = 0.23$  MPa). Seule exception, la microstructure. Les micrographies obtenues par microscopie à balayage semblent montrer qu'entre 0 et 0.05 M (v. photos 4.5 et 4.7), les cristaux de DCPD sont de plus en plus semblables aux particules de  $\beta$ -TCP, leur taille diminue et leur forme s'arrondit.



**Photo 4.7:** Micrographie d'un ciment préparé à partir de 1.5 g de  $\beta$ -TCP, de 1.2 ml d'une solution 0.1 M en citrate de sodium et 2.0 M en acide phosphorique. L'échelle est indiquée en bas de la photo.

### 4.3. Ciment de type $\beta$ -TCP - MCPM - H<sub>2</sub>O

#### 4.3.1. Partie expérimentale

##### 4.3.1.1. Ions sulfate

##### 4.3.1.1.1. Matériaux

CSH ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  Merck; art. 2162, N°726K00498762); Sulfate de sodium décahydraté ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  Merck; art. 6648, N°510TA788548); Sulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  Merck; art. 527, N°527A955753); Sulfate de magnésium heptahydraté ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  Alfa; art. 306066, N° 044780709); MCPM ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Alfa; art. 304260, N°52701608).  $\beta$ -TCP préparé à partir de DCP (Merck; art. 2144, N°535K973044), et de HAP (Bioland; Toulouse, France). La poudre a été tout d'abord mélangée dans un mélangeur Turbula (type T2C) avec 10 billes d'alumine de 4 g chacune, à une vitesse de 42 RPM et pendant 30 minutes. Le mélange a ensuite été calciné à 1100°C pendant 4 heures sous air sec. Une fois refroidi, le corps partiellement fritté a été broyé jusqu'à ce que tout passe un tamis de 250  $\mu\text{m}$ . Enfin, la poudre a été homogénéisée par mélange au Turbula pendant 30 minutes à 42 RPM.

##### 4.3.1.1.2. Préparation des échantillons

Le MCPM, le sulfate et l'eau déminéralisée ont été mélangés au pilon dans un mortier en porcelaine pendant 30 secondes. Le  $\beta$ -TCP a ensuite été ajouté et le tout a été mélangé à la spatule pendant 60 secondes. La pâte a alors été placée dans une seringue de diamètre 12.5 mm et des mesures de temps de prise ont été effectuées. Le temps de prise a été décompté depuis le moment où le  $\beta$ -TCP a été ajouté à la solution. Après durcissement, l'échantillon a été démoulé, placé dans une barquette en polystyrène (PS) remplie de 2 ml d'eau déminéralisée et elle-même placée dans une boîte en PS, et laissé vieillir pendant 24 heures. L'échantillon a ensuite été séché à l'air jusqu'à poids constant. Il y a 1.6 g de  $\beta$ -TCP, et 0.5 g de MCPM par échantillon de ciment. Le volume de liquide de gâchage est de 0.5 ml par gramme de poudre du ciment pour tous les sulfates à l'exception de CSH pour lequel il est de 0.65 ml/g. Avec l'acide sulfurique, le volume de liquide de gâchage est de 1.26 ml.

##### 4.3.1.1.3. Caractérisations

Les échantillons ont été caractérisés par des mesures de temps de prise, de porosité, de résistance mécanique et de gravimétrie. Ces mesures ont été faites selon les procédures décrites dans le chapitre 3.

Les échantillons ont été observés par microscopie à balayage et analysés par diffraction de rayons x. Les détails de la préparation des échantillons sont également donnés dans le chapitre 3.

##### 4.3.1.2. Ions pyrophosphate

##### 4.3.1.2.1. Matériaux

Tétra-pyrophosphate de sodium anhydre ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  Fluka; art. 71920, N°307871/1). CPP ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  Alfa; art. 89836, N°52780706). Poudre de  $\beta$ -TCP préparée à partir d'un mélange équimolaire d'une poudre de DCP (Merck; Article 2144, lot 535k973044) et de HAP (Bioland, Toulouse, France). Le mélange des deux poudres a été effectué à l'aide d'un mélangeur Turbula

pendant 30 minutes à 42 RPM dans un récipient en PEBD d'un litre contenant 10 billes d'alumine (35 g au total). Ce mélange a d'abord été calciné sous air à 1000°C pendant 1 heure. Puis, une fois broyée à la main dans un mortier en porcelaine et tamisée à 160  $\mu\text{m}$ , la poudre a été calcinée sous air à 1200°C pendant 10 heures. La poudre a ensuite été broyée à la main jusqu'à ce que tout passe le tamis 100  $\mu\text{m}$ , puis avec un broyeur à pilon Fritsch "Pulverisette 2". Ce broyage a été fait avec un mortier et un pilon en alumine dans de l'isopropanol ajouté à raison de 40 ml pour 20 g. Il a duré 60 minutes. Le broyage a ensuite été suivi d'un recuit de stabilisation à 800°C pendant 1 heure. La poudre est parfaitement cristallisée et parfaitement pure, tout au moins dans les limites de résolution de l'appareil de diffraction de rayons x. Sa surface spécifique est de  $0.371 \pm 0.018 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### 4.3.1.2.2. Préparation des échantillons

Identique à celle décrite dans la section 4.2.2.1. Les ions pyrophosphate sont ajoutés sous deux formes, à savoir liquide et solide. La composition est dans le premier cas de 1.6 g de  $\beta$ -TCP, 0.5 g de MCPM et 1.2 ml d'une solution 0.03 M en pyrophosphate de sodium (0.57 ml/g). Dans le deuxième cas, 0.525 g de CPP sont ajoutés (20% poids) et le volume de liquide de gâchage est de 1.5 ml (0.57 ml/g).

#### 4.3.1.2.3. Caractérisations

Le temps de prise et la résistance en traction sont mesurés selon les méthodes décrites dans le chapitre 3.

#### 4.3.1.3. Ions citrate

##### 4.3.1.3.1. Matériaux

Citrate tri-sodique dihydraté ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Fluka; art. 6448.0500, N°121A586248).  $\beta$ -TCP identique à celui utilisé pour les ions pyrophosphate.

La préparation des échantillons de ciment et leur caractérisations sont identiques à celles présentées dans la section 4.3.1.2.

### 4.3.2. Résultats et discussion

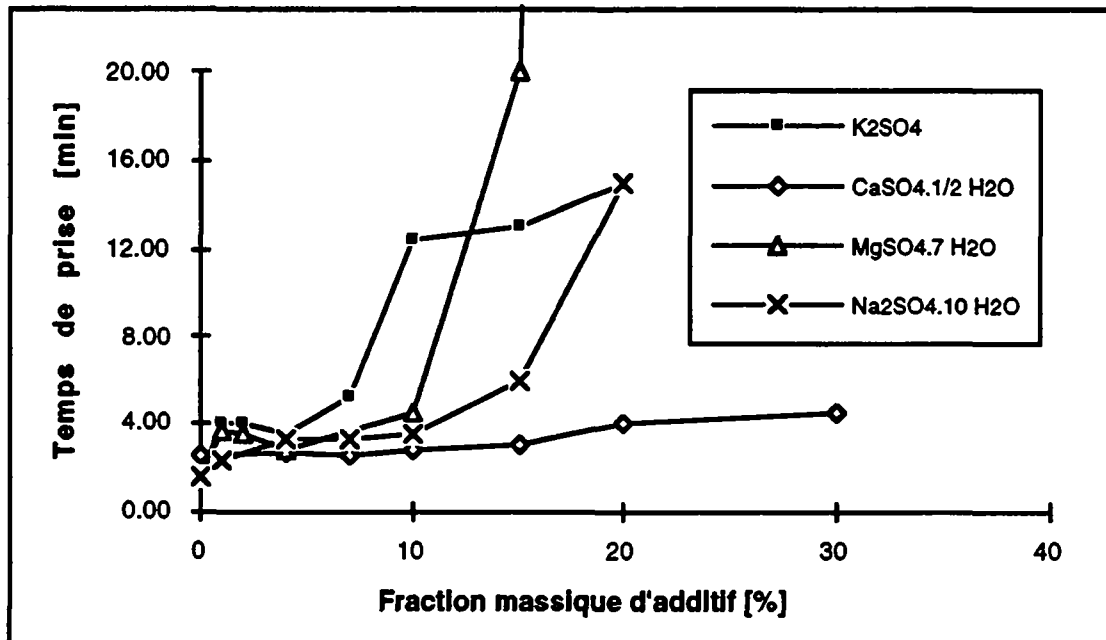
#### 4.3.2.1. Ions sulfate

La figure 4.10 représente l'effet de divers additifs sulfatés sur le temps de prise des ciments. A l'exception du CSH et de l'acide sulfurique, tous les sulfates provoquent deux augmentations du temps de prise: la première à faible proportion d'ajout (environ 2% poids) et la deuxième, très forte, à grande proportion d'ajout (7 à 15%). Si l'on suppose que les sulfates se dissolvent dans le liquide de gâchage, et que l'on transforme la proportion en sulfate en une concentration (v. fig. 4.11), on constate que les deux augmentations du temps de prise se produisent à peu près aux mêmes concentrations quel que soit le sulfate considéré (excepté toujours le CSH et l'acide sulfurique pour la deuxième augmentation). Ces concentrations sont d'approximativement 0.1 M et 0.9 M. La nature du cation n'a par conséquent pas d'effet sur la prise: c'est la concentration en sulfate dans la solution de gâchage qui est la cause de ces allongements du temps de prise.

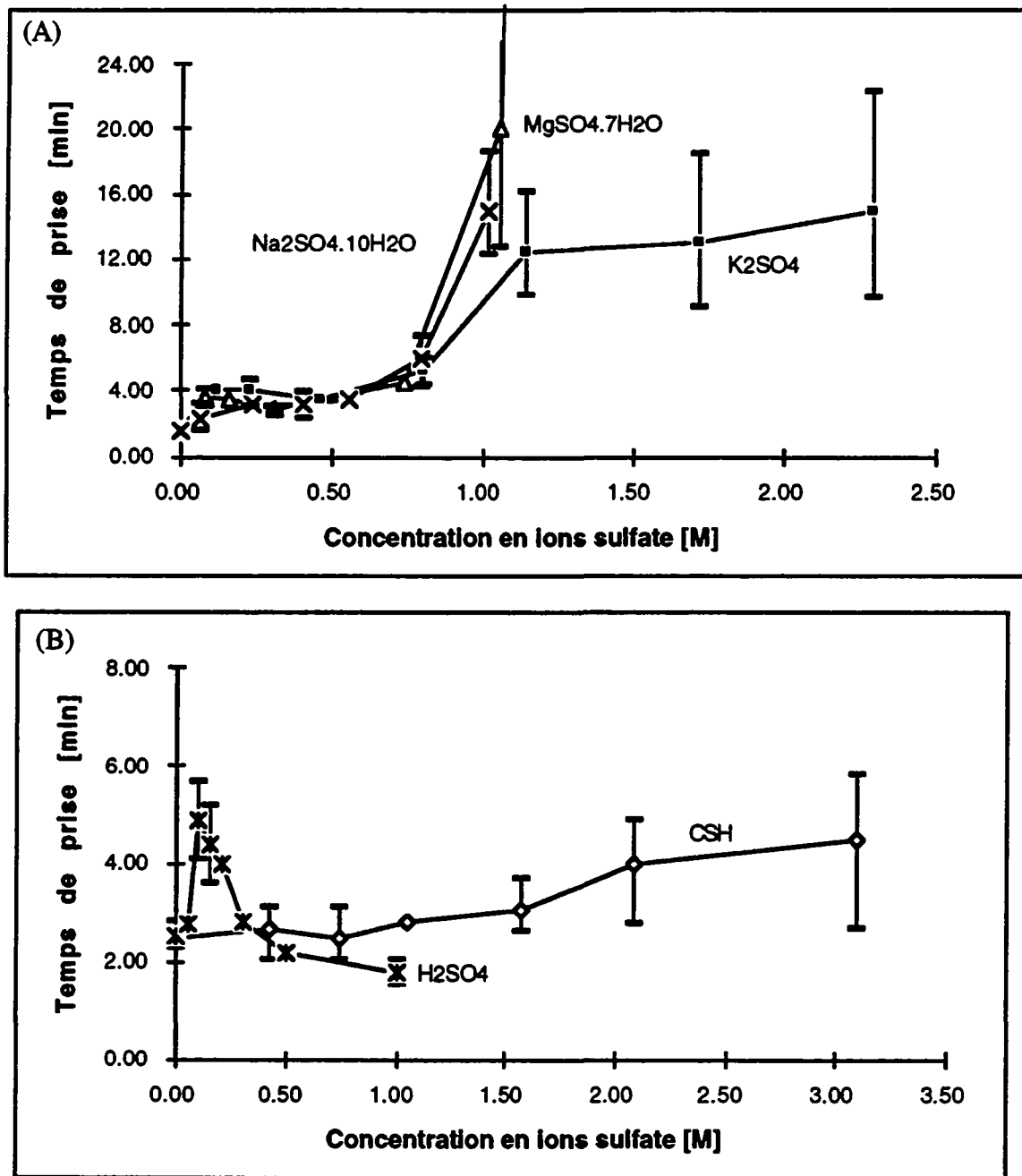
La solubilité des sulfates dans de l'eau pure est dans l'ordre: CSH: 0.08 M<sup>7</sup>;  $\text{K}_2\text{SO}_4$ : 0.7 M<sup>13</sup>;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 2.9 M<sup>13</sup>;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ : 2.9 M<sup>13</sup>. Cet ordre



correspond à l'efficacité des divers sulfates (v. fig. 4.11). Il semble donc que lorsque la solubilité du sulfate considéré est atteinte, le temps de prise ne peut plus être augmenté. Cela explique la différence de comportement des ciments préparés avec d'une part CSH et  $K_2SO_4$ , et d'autre part  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  et  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ . Par contre, ces résultats ne permettent pas d'interpréter les résultats de Mirtchi et al.<sup>2</sup> qui ont observé un décuplement du temps de prise en ajoutant 20% poids de CSH.



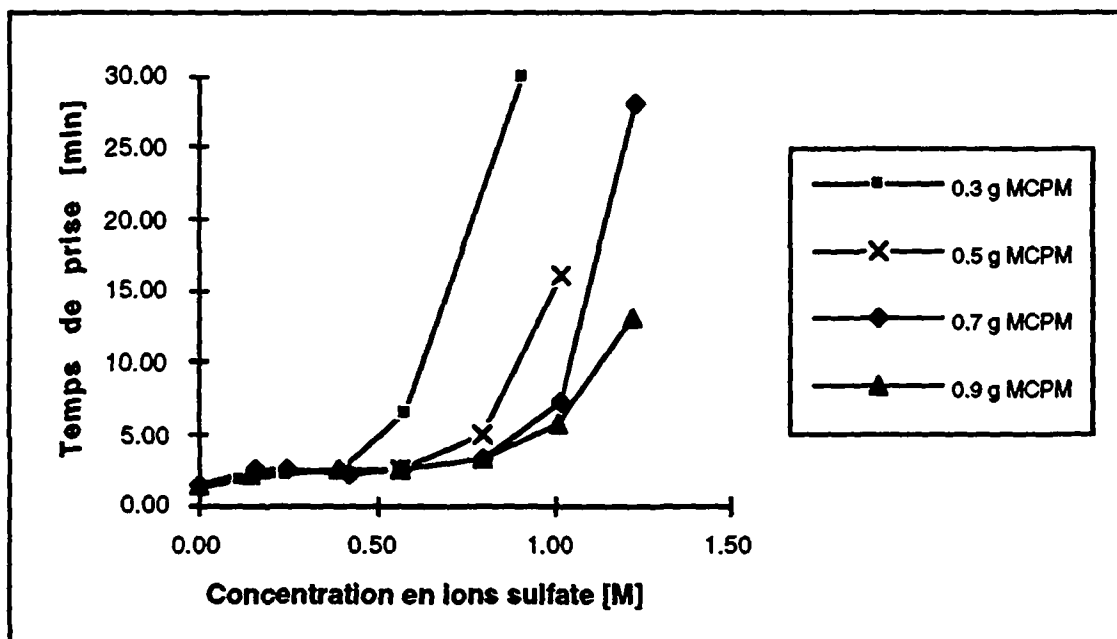
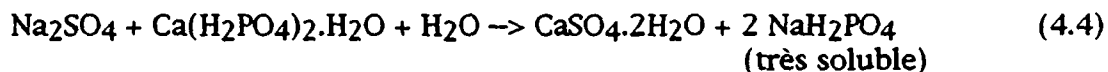
**Figures 4.10:** Influence de divers sulfates sur le temps de prise des ciments. Composition des ciments: 1.6 g de  $\beta$ -TCP, 0.5 g de MCPM, x g de sulfate et 0.5 ml/g d'eau déminéralisée (0.65 ml/g pour le CSH). Les barres d'erreur n'ont pas été mises par souci de clarté du graphique (voir figures 4.11).



**Figures 4.11:** Influence de la concentration en sulfates dans le liquide de gâchage sur le temps de prise des ciments (en supposant que tout le sulfate est dissous). Composition des ciments: 1.6 g de  $\beta$ -TCP, 0.5 g de MCPM, x g de sulfate et 0.5 ml/g d'eau déminéralisée (0.65 ml/g pour le CSH et 1.26 ml d'acide sulfurique). Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. (A):  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ; (B): CSH;  $H_2SO_4$ .

L'allongement du temps de prise à une concentration d'environ 0.9 M provient peut-être de la précipitation de CSD (v. équ. 4.4). En effet, les calculs de solubilité du chapitre 2 (v. fig. 2.9) montrent qu'au point d'équilibre entre  $\beta$ -TCP et MCPM, le CSD est au minimum un ordre de grandeur moins soluble que tous les phosphates de calcium considérés, c'est à dire, en particulier, de DCPD. De plus, la comparaison des équations 4.1 et 4.4 montre que, par mole de MCPM, la réaction 4.1 fixe 7 fois plus d'eau et précipite 4 fois plus de phase liante (CSD ou DCPD) que la réaction 4.4. Par conséquent, cette réaction ne

permet que difficilement d'atteindre le seuil de percolation du ciment. Cet effet est d'autant plus grand que la fraction massique du sulfate considéré est grande ou que la fraction massique de MCPM est faible (v. fig. 4.12).

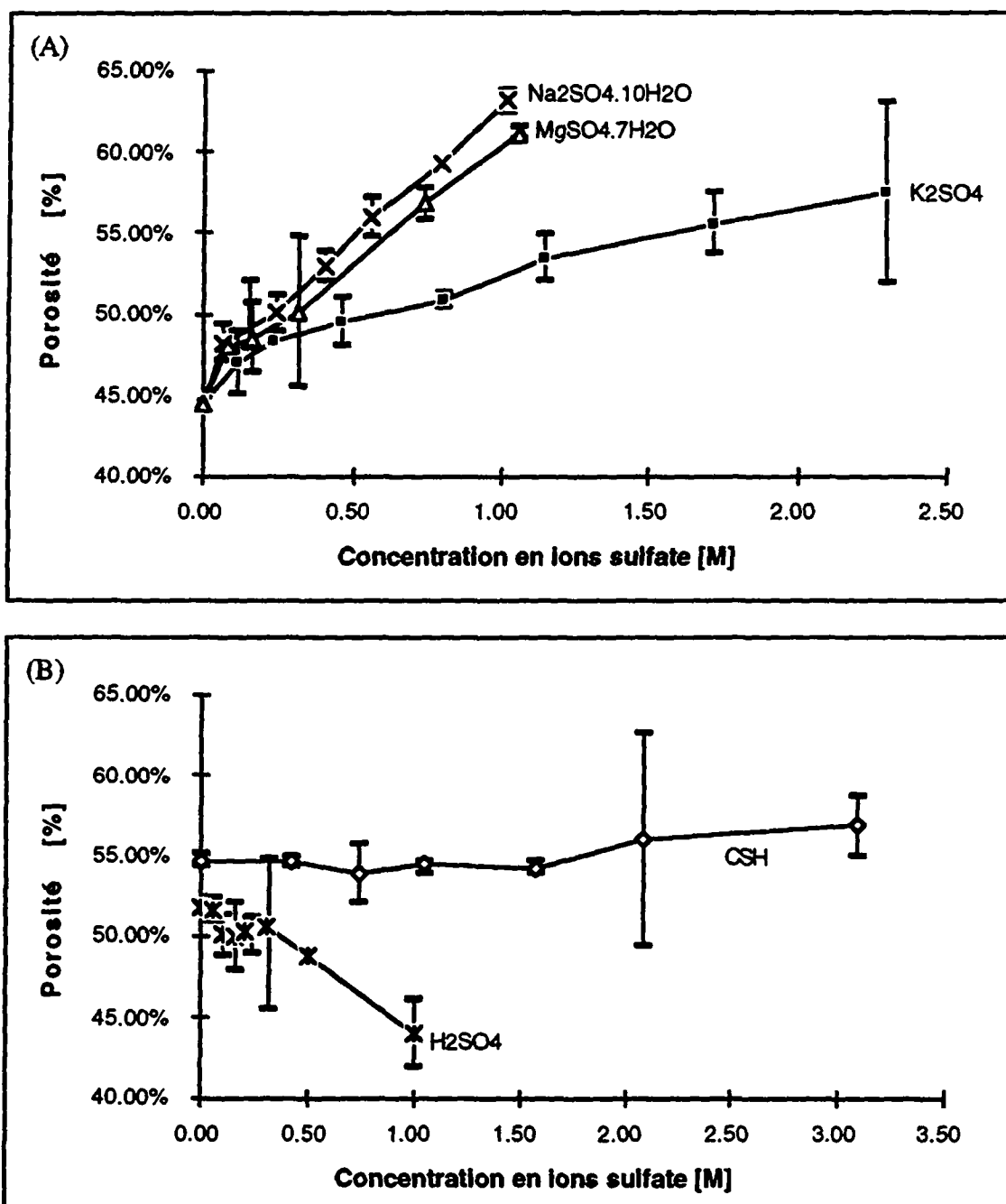


**Figure 4.12:** Influence de la concentration en ions sulfate et de la quantité de phosphate monocalcique monohydraté sur le temps de prise des ciments. Composition des ciments: 1.6 g de  $\beta$ -TCP, y g de MCPM, x g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  et 0.5 ml/g d'eau déminéralisée. Il y a une mesure par point, excepté pour 0.5 g de MCPM (2 mesures).

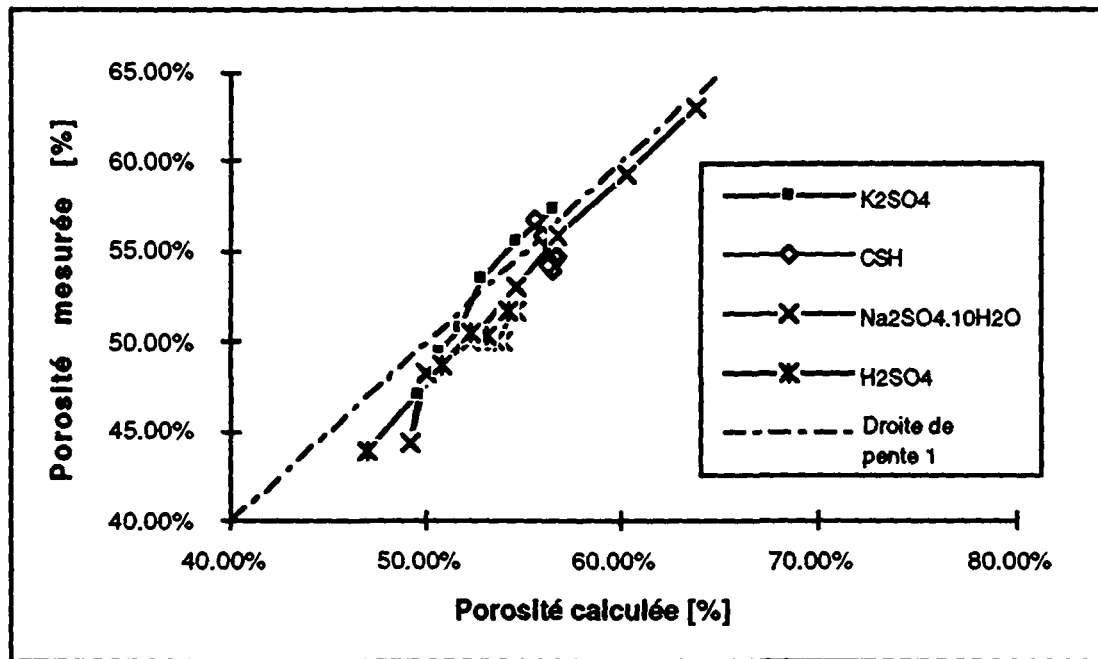
La variation de la porosité des ciments est représentée sur les figures 4.13. La porosité augmente fortement lorsque du sulfate de magnésium, sodium ou potassium sont ajoutés. Ces augmentations peuvent être calculées d'après les compositions initiale et finale des ciments durcis en supposant un volume apparent constant lors de la réaction de prise. Les analyses de diffraction de rayons x des ciments préparés avec les divers sulfates testés montrent qu'ils contiennent les produits suivants après vieillissement:

$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	:	$\beta$ -TCP, DCPD, CSD
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	:	$\beta$ -TCP, DCPD, CSD + substance inconnue
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	:	$\beta$ -TCP, DCPD, CSD, $\text{NaH}_2\text{PO}_4$
$\text{K}_2\text{SO}_4$	:	$\beta$ -TCP, DCPD, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{KH}_2\text{PO}_4$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	:	$\beta$ -TCP, DCPD, CSD

La corrélation entre les porosités calculées et mesurées est bonne (v. fig. 4.14).



**Figures 4.13:** Influence de la fraction massique du sulfate considéré sur la porosité des ciments. Composition des ciments: 1.6 g de  $\beta$ -TCP, 0.5 g de MCPM, x g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  et 0.5 ml/g d'eau déminéralisée (0.65 ml/g pour le CSH et 1.26 ml pour l'acide sulfurique). Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. (A):  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; (B): CSH;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

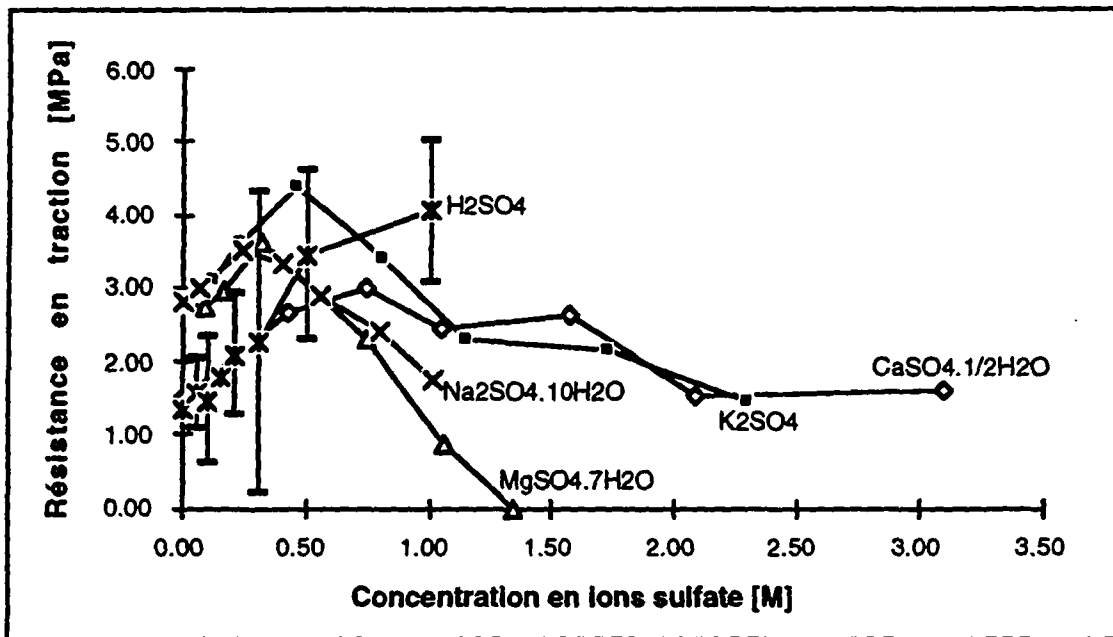


**Figure 4.14:** Comparaison entre les porosités mesurées et les porosités calculées d'après la composition finale des ciments.

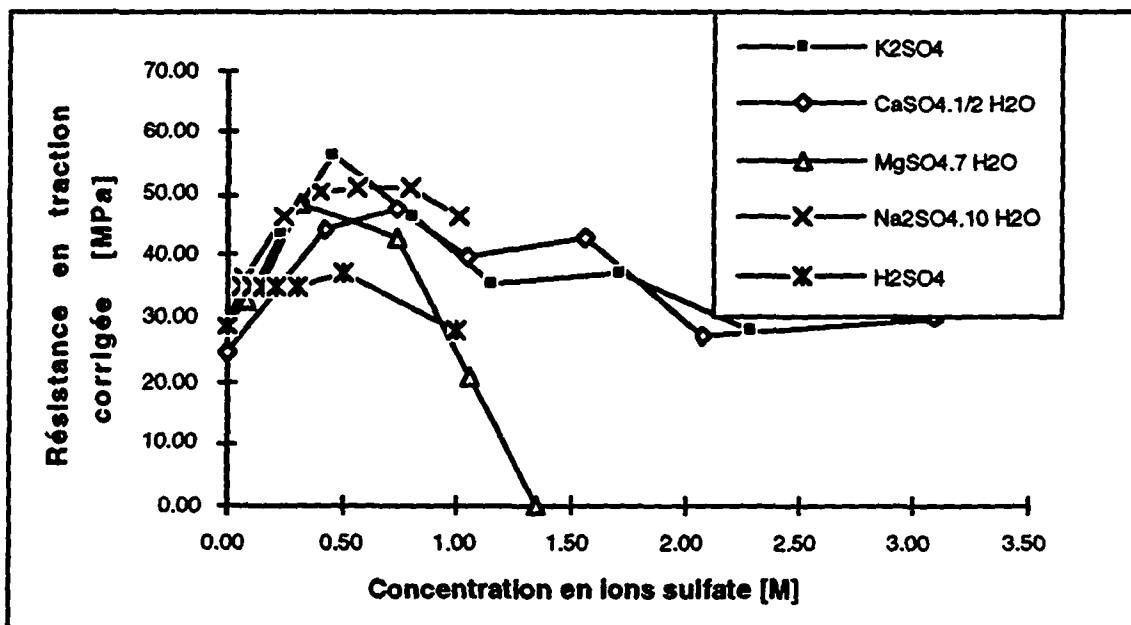
La résistance en traction et la résistance en traction corrigée des ciments augmentent avec la concentration en ions sulfate jusqu'à un maximum (v. fig. 4.15 et 4.16) correspondant au minimum relatif du temps de prise des ciments (v. fig. 4.11). Au-delà de cette concentration, la consommation de MCPM par le sulfate considéré abaisse la résistance. En deçà de cette concentration, la résistance en traction corrigée augmente à cause du changement de la microstructure du ciment. Les photos 4.8 et 4.9 montrent que l'ajout de CSH provoque un affinage de la microstructure des ciments. Cet affinage est également observé avec les autres sulfates, et en particulier avec le sulfate de sodium décahydraté (v. photos 4.10 et 4.11). Comme déjà observé dans le chapitre 3, la diminution du volume d'eau de gâchage provoque un affinage de la microstructure (comparer les photos 4.8 et 4.10).

La photo 4.12 montre que l'utilisation de MCPM rend les échantillons de ciment très hétérogènes à une échelle macroscopique. Vu sa forme et sa taille, le défaut représenté sur cette photo provient de la dissolution d'un cristal de MCPM après la prise. Cet effet détériore les propriétés mécaniques des ciments et justifie l'utilisation de mélanges de  $\beta$ -TCP et d'acide phosphorique à la place de MCPM (v. annexe 7.6).

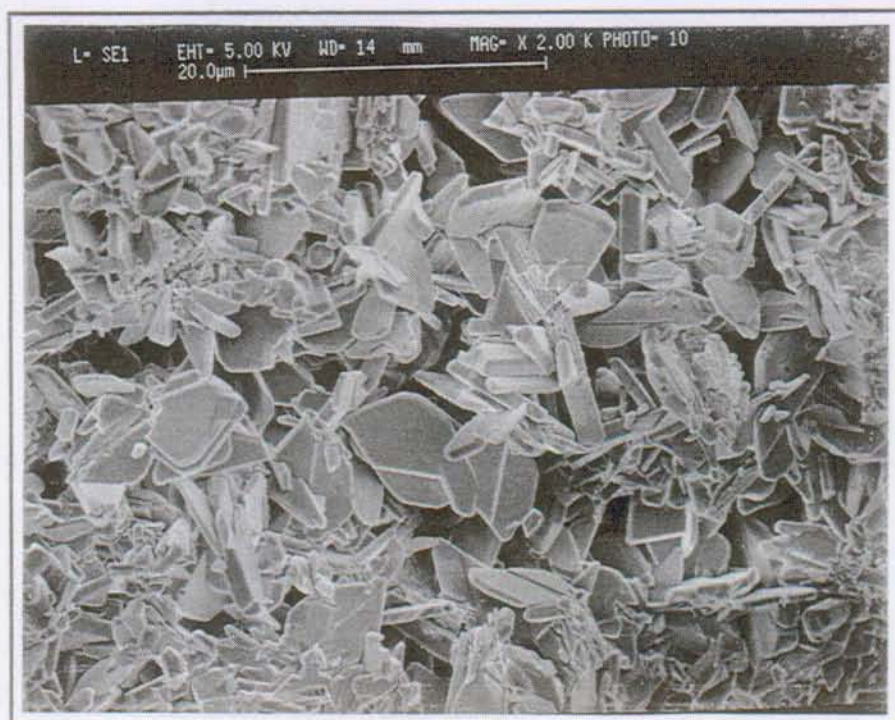
Concernant le meilleur mode d'adjonction des ions sulfate, les résultats montrent que parmi tous les composés considérés, l'acide sulfurique agit le plus fortement sur le premier pic du temps de prise. Il produit également la plus forte augmentation de la résistance en traction. Cependant, si l'on cherche à avoir à la fois un long temps de prise et une haute résistance en traction, il est préférable d'utiliser du sulfate de magnésium, sodium ou potassium.



**Figure 4.15:** Influence de la fraction massique du sulfate considéré sur la résistance en traction des ciments. Composition des ciments: 1.6 g de  $\beta$ -TCP, 0.5 g de MCPM, x g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  et 0.5 ml/g d'eau déminéralisée (0.65 ml/g pour le CSH). Les barres d'erreur ne sont indiquées que pour une courbe ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) par souci de clarté du graphique.



**Figure 4.16:** Influence de la fraction massique du sulfate considéré sur la résistance en traction corrigée des ciments. Composition des ciments: 1.6 g de  $\beta$ -TCP, 0.5 g de MCPM, x g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  et 0.5 ml/g d'eau déminéralisée (0.65 ml/g pour le CSH).

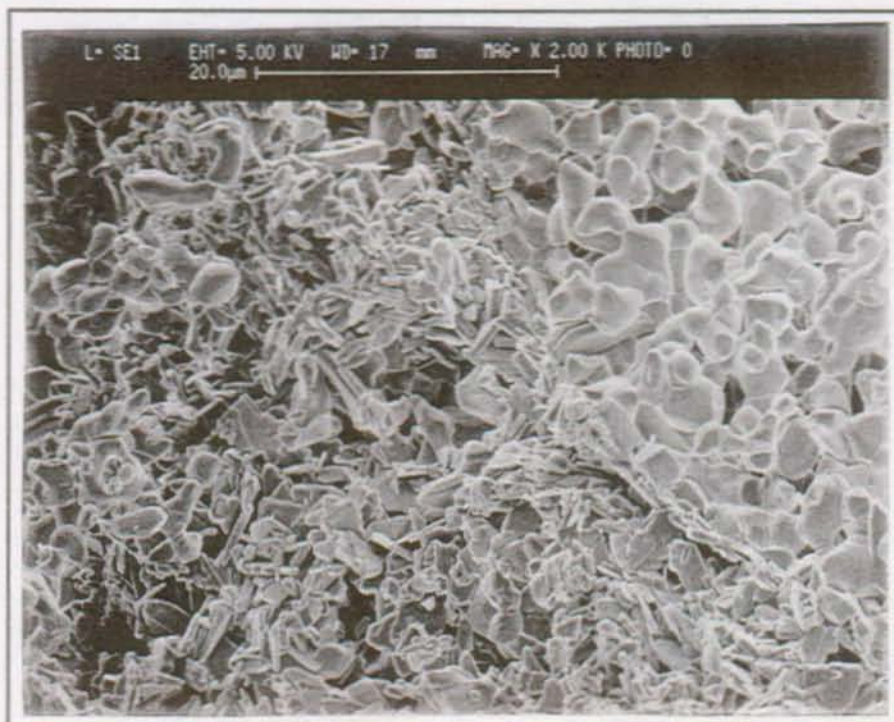


**Photo 4.8:** Micrographie d'un ciment préparé à partir de 1.5 g de  $\beta$ -TCP, 0.6 g de MCPM, et 1.365 ml d'eau déminéralisée. L'échelle est donnée en haut de la photo.

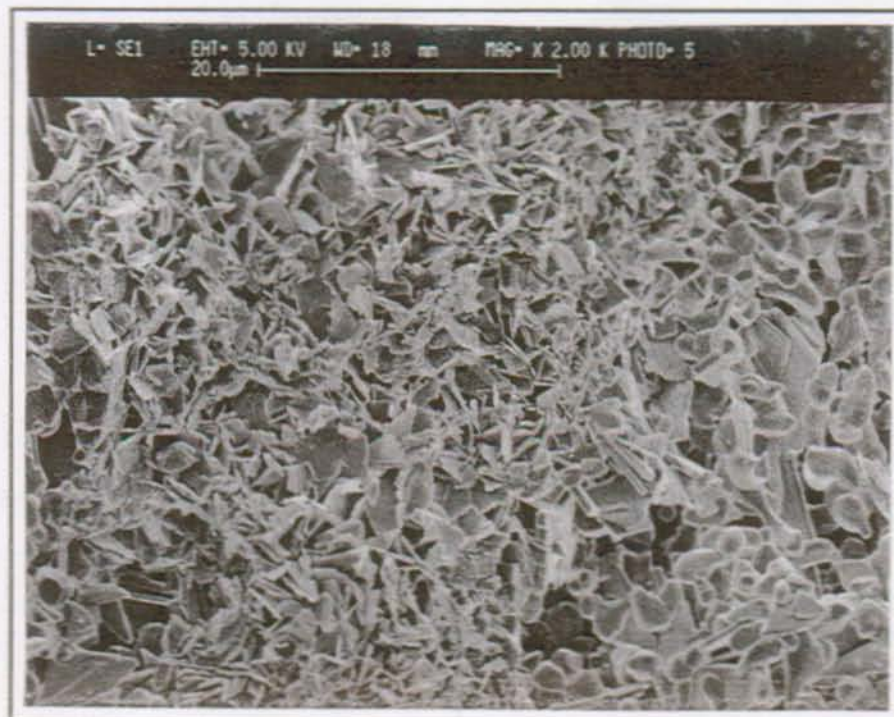


**Photo 4.9:** Micrographie d'un ciment préparé à partir de 1.5 g de  $\beta$ -TCP, 0.6 g de MCPM, 0.0875 g de CSH, et 1.420 ml d'eau déminéralisée. L'échelle est donnée en haut de la photo.





**Photo 4.10:** Micrographie d'un ciment préparé à partir de 1.5 g de  $\beta$ -TCP, 0.6 g de MCPM et 1.05 ml d'eau déminéralisée. L'échelle est donnée en haut de la photo.



**Photo 4.11:** Micrographie d'un ciment préparé à partir de 1.5 g de  $\beta$ -TCP, 0.6 g de MCPM, 0.1581 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , et 1.129 ml d'eau déminéralisée. L'échelle est donnée en haut de la photo.





**Photo 4.12:** Micrographie d'un ciment préparé à partir de 1.5 g de  $\beta$ -TCP, 0.6 g de MCPM et 1.05 ml d'eau déminéralisée. L'échelle est donnée en haut de la photo.

#### 4.3.2.2. Ions pyrophosphate

Le tableau 4.1 montre que le temps de prise des ciments  $\beta$ -TCP - MCPM -  $H_2O$  s'allonge en présence de ions pyrophosphate sans modifier la résistance en traction. Cette augmentation est beaucoup plus grande que celle enregistrée avec le CPP. A ce propos, compte tenu du plus grand volume de liquide de gâchage utilisé, le CPP peut être considéré comme inactif vis-à-vis du temps de prise des ciments. Ce résultat contredit les résultats de Mirtchi et al.<sup>2</sup> mais est cohérent avec la très faible solubilité de CPP ( $k = 10^{-14.80}$ )<sup>14</sup> qui limite drastiquement la concentration en ions pyrophosphate en solution. Comme l'ajout de CPP a également tendance à diminuer la résistance en traction, cet additif est déconseillé.

**Tableau 4.1:** Comparaison de propriétés physico-chimiques de ciments préparés en absence et en présence d'ions pyrophosphate, d'ions citrate et de CPP. Intervalle de confiance de la moyenne: 90%.

	Temps de prise [s]	Résistance en traction [MPa]	Porosité [%]
Pas d'additifs	$112 \pm 5$	$0.87 \pm 0.27$	$51.56 \pm 0.23$
0.03 M ions pyrophosphate	$190 \pm 10$	$0.82 \pm 0.39$	$52.41 \pm 0.83$
0.03 M ions citrate	$148 \pm 6$	$0.83 \pm 0.31$	$52.23 \pm 0.60$
20% CPP	$128 \pm 6$	$0.66 \pm 0.18$	$54.19 \pm 0.23$

#### 4.3.2.3. Ions citrate

Les ions citrate allongent le temps de prise des ciments préparés à partir de mélanges  $\beta$ -TCP - MCPM -  $H_2O$  (v. tableau 4.1). Cette augmentation est, tout comme pour les mélanges  $\beta$ -TCP -  $H_3PO_4$  -  $H_2O$ , deux fois plus faible que celle des ions pyrophosphate. Comme l'effet de ces deux ions sur la résistance en traction des ciments est identique, les ions pyrophosphate sont de meilleurs retardateur de prise que les ions citrate.

#### 4.4. Conclusions

Les trois ions étudiés dans ce chapitre sont des retardateurs de prise des ciments préparés à partir de mélanges  $\beta$ -TCP -  $H_3PO_4$  -  $H_2O$  et  $\beta$ -TCP - MCPM -  $H_2O$ . Leur mode d'action n'est cependant pas identique. Les effets des ions pyrophosphate et citrate proviennent de leur capacité d'inhiber la croissance cristalline de DCPD. Un tel effet se retrouve à une basse concentration en ions sulfate ( $< 0.1$  M). Au-delà de cette concentration, le CSD précipite avant les cristaux de DCPD, et agit comme germe pour ces derniers. Dès lors, plus la concentration en ions sulfate augmente, plus la germination est rapide et intense, entraînant une diminution du temps de prise et un affinage de la microstructure. Ce dernier effet provoque une forte augmentation de la résistance en traction.

L'intensité de l'influence des trois ions est identique à celle observée dans les essais sur la cinétique de croissance de DCPD. L'ion pyrophosphate est le plus efficace devant l'ion citrate et l'ion sulfate. Ces résultats confirment la suggestion faite dans le chapitre 2 que tous les inhibiteurs de la croissance de DCPD sont potentiellement utilisables comme retardateurs de prise de ciments dont le produit de réaction est DCPD.

En conclusion, parmi les trois ions étudiés, les ions sulfate et pyrophosphate sont les plus intéressants: les ions pyrophosphate sont les retardateurs de prise les plus efficaces, tandis que les ions sulfate permettent d'augmenter à la fois le temps de prise et la résistance en traction des ciments.

#### 4.5. Bibliographie

- 1 Mirtchi A.A., Lemaître J., Terao N., "Calcium phosphate cements: study of the  $\beta$ -tricalcium phosphate-monocalcium phosphate system", *Biomaterials*, 10 (september), 475-480, 1989.
- 2 Mirtchi A.A., Lemaître J., Munting E., "Calcium phosphate cements: action of setting regulators on the properties of the  $\beta$ -tricalcium phosphate-monocalcium phosphate cements", *Biomaterials*, 10 (november), 634-638, 1989.
- 3 Mirtchi A.A., Lemaître J., Munting E., "Microstructure and strength development in calcium phosphate biocements", *Advanced Materials and Processes*, 2, 797-802, 1990.
- 4 Hench L.L., Wilson J., "Bioceramics", *MRS Bulletin*, september, 62-74, 1991.
- 5 Gerhart T.B., Miller R.L., Kleshinski S.J., Hayes W., "In vitro characterization and biomechanical optimization of a biodegradable particulate composite bone cement", *Journal of Biomedical Materials Research*, 22, 1071-1082, 1988.
- 6 van Mullem P.J., Maltha J.C., "Histology of bone: a synopsis", in "Bioceramics of Calcium Phosphate", edited by K. de Groot, chapter 3, 53-78, 1983.

- 7 Klepetsanis P.G., Koutsoukos P.G., "Spontaneous precipitation of calcium sulfate at conditions of sustained supersaturation", *Journal of Colloid and Interface Science*, 143, 299-308, 1991.
- 8 Beevers C.A., "The Crystal Structure of Dicalcium Phosphate Dihydrate,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", *Acta Cryst.*, 11, 273-277, 1958.
- 9 Sakae T., Nagata H., Sudo T., "The crystal structure of synthetic calcium phosphate-sulfate hydrate and its relation to brushite and gypsum", *American Mineralogist*, 63, 520-527, 1978.
- 10 Schadler J., "Ardealit, ein neues Mineral  $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ", *Centralbl. Mineral. Abt. A*, 40-41, 1932.
- 11 O'Daniel H., "Die Gitterbeziehungen und Mischverhältnisse zwischen  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", *Fortschr. Mineral.*, 23, 108-110, 1939.
- 12 Hill W.L., Hendricks B., "Composition and Properties of Superphosphate", *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(4), 440-447, 1936.
- 13 *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th Edition, CRC Press, 1983-1984.
- 14 Lindsay W.L., "Chemical Equilibria in Soils", edited by W.L. Lindsay, John Wiley & Sons, 1979.



## Chapitre 5

## Etude du vieillissement *in vitro* et *in vivo* de ciments préparés à partir de mélanges $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O - CaSO<sub>4</sub>.1/2H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O

### 5.0. Résumé

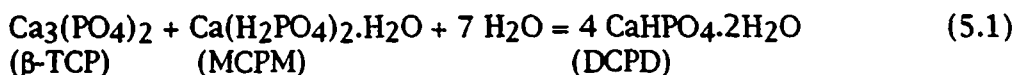
Le vieillissement de ciments préparés à partir de mélanges de phosphate tricalcique  $\beta$  ( $\beta$ -TCP; Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), de phosphate monocalcique monohydraté (MCPM; Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O), de plâtre de Paris (CSH; CaSO<sub>4</sub>.1/2H<sub>2</sub>O) et d'eau a été étudié *in vitro* et *in vivo* (sur des lapins). Ces études ont montré qu'il n'est pas possible de corréler les résultats obtenus *in vitro* et *in vivo*. La dégradation *in vitro* se produit par un simple phénomène de dissolution provoquant le détachement de particules de ciment. De ce fait, plus la porosité du ciment est grande, ou plus la fraction massique de phase liante est faible, plus la dégradation est rapide. Par contre, *in vivo*, la porosité ne joue pas un rôle significatif, alors qu'une augmentation de la fraction massique de MCPM ou du broyage de la poudre de  $\beta$ -TCP augmente la tendance au délitement du ciment. Ces résultats sont interprétés en supposant que la tendance au délitement augmente si la stabilité structurale du ciment diminue, c'est à dire si la taille des particules de  $\beta$ -TCP diminue.

Les essais d'implantation *in vivo* ont également confirmé que les ciments  $\beta$ -TCP - MCPM - CSH - H<sub>2</sub>O sont biocompatibles, résorbables et ostéoconducteurs. Ce sont donc d'excellents candidats comme matériau de substitution temporaire de l'os, particulièrement en chirurgie dentaire et orthopédique.

### 5.1. Introduction

Les ciments à base de phosphates de calcium présentent plusieurs caractères séduisants pour la chirurgie dentaire et orthopédique. Ces ciments sont, de par leur composition, biocompatibles, partiellement ou totalement résorbables et ostéoconducteurs. De plus, ils peuvent s'adapter parfaitement à la zone d'implant. Ce sont donc des substituts osseux prometteurs. Leur champ d'application est très vaste: matériau de comblement osseux<sup>1</sup>, renforteur d'os ostéoporotique<sup>2</sup>, distribution retardée de médicaments ou encore obturateur canalaire<sup>3-5</sup>. La plupart de ces ciments<sup>6-9</sup> contient de l'hydroxyapatite (HAP; Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH). Ce composé, dont la composition est identique à celle de la partie minérale de l'os, est biocompatible, ostéoconducteur<sup>10,11</sup> mais n'est quasiment pas résorbable<sup>1,3-5,12,13</sup>. De ce fait, comme la reconstruction osseuse du défaut traité par le ciment nécessite la dissolution préalable du ciment, ce dernier n'est que lentement remplacé par de l'os. Ce défaut n'apparaît pas dans les ciments développés par Mirtchi et al.<sup>14-16</sup>, car la phase qui précipite, à savoir le phosphate dicalcique dihydraté (DCPD; CaHPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), est facilement résorbable<sup>17</sup>. La réaction de

prise de ces ciments s'écrit:



Munting et al.<sup>18</sup> ont implantés des ciments de composition très similaire à ces derniers ( $\beta$ -TCP - MCPM - CSH -  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  -  $\text{H}_2\text{O}$ ) dans les os longs de chiens. Ces auteurs ont observé une lente résorption du ciment et une croissance osseuse autour des particules de  $\beta$ -TCP. Par la suite, le Dr. Marchandise (voir ci-dessous) a implanté des ciments BIONICEM™ (Bioland, Toulouse, France; composition  $\beta$ -TCP - MCPM - CSH -  $\text{H}_2\text{O}$ ) sur des lapins dans le but de déterminer quels facteurs physico-chimiques influençaient la vitesse de néoformation osseuse. Malheureusement, les échantillons de ciment étaient partiellement ou totalement dégradés après 4 semaines d'implantation. Étant donné le coût élevé des expériences *in vivo*, la question s'est posée de savoir si les résultats obtenus *in vivo* auraient pu être anticipés par une expérimentation préalable *in vitro*, dans l'hypothèse où la dégradation des ciments serait principalement d'origine physico-chimique. Pour répondre à cette question, la dégradation *in vitro* de ciments de type BIONICEM™ a été étudiée en milieu quasi-physiologique (solution saline, 25 °C, agitation modérée). Les résultats ont été comparés à ceux obtenus sur les ciments implantés sur lapins, afin de voir s'il existait une corrélation entre certaines caractéristiques de ces ciments (résistance mécanique, porosité, degré de transformation) et leur dégradation *in vitro* et *in vivo*.

Il est généralement admis que l'ostéoconductivité d'un ciment est améliorée s'il contient des particules de taille suffisamment grande pour assurer une assise stable aux ostéons (cellules osseuses). Un essai comparatif a donc été fait entre un ciment de type BIONICEM™ chargé de particules denses de grande taille et non-chargé. Ce chapitre 5 est de ce fait divisé en deux parties: la première est consacrée à l'étude comparative de la résorption *in vitro* et *in vivo* d'un ciment BIONICEM™, tandis que la deuxième se focalise sur l'effet de particules denses de grande taille sur la résorption *in vivo* d'un ciment de type BIONICEM™.

## 5.2. Etude comparative de la dégradation *in vitro* et *in vivo* de ciments de type BIONICEM™

### 5.2.1. Partie expérimentale

Cette étude a fait appel à la méthodologie des plans d'expérience statistiques<sup>19</sup>. Cette technique permet d'obtenir un maximum d'information avec un minimum d'essais en choisissant judicieusement les facteurs dont les effets nous intéressent, et leurs niveaux.

De tous les facteurs influençant la dégradation des phosphates de calcium, la composition<sup>17</sup> et la porosité<sup>20-24</sup> sont parmi les facteurs les plus importants. Pour cette raison, deux des paramètres étudiés dans nos plans d'expérience sont la proportion de MCPM par rapport au  $\beta$ -TCP et le volume de liquide de gâchage.

#### 5.2.1.1. Etude de la dégradation des échantillons *in vitro*.

Un plan d'expérience  $2^2 \times 3^1$  à quatre répétitions a été effectué pour étudier la dégradation des ciments *in vitro*. Les facteurs et leurs niveaux sont répertoriés dans le tableau 5.1.



**Tableau 5.1:** Plan d'expérience  $2^2 \times 3^1$ . Vieillissement *in vitro*. Définition des facteurs et de leurs niveaux.

Facteur	Définition	Niveaux
A	Volume de liquide de gâchage	0.50 - 0.70 ml/g
B	Durée de vieillissement	0 - 1 - 2 jours
C	Teneur en MCPM	20 - 30% poids

Les ciments ont été préparés à partir de 2.5 g de poudre et de 1.25 ou 1.75 ml d'eau déminéralisée. Composition de la poudre: 16 % poids de CSH, 20 ou 30 % poids de MCPM et 64 ou 54 % poids de  $\beta$ -TCP (suivant la fraction massique de MCPM).

#### 5.2.1.1.1. Matériaux

MCPM (Alfa, cat n° 304260, lot n° 52701608); CSH (Merck, cat. n° 2162, lot n° 726k00498762);  $\beta$ -TCP préparé par calcination d'un mélange de HAP (Bioland, Toulouse, France) et de phosphate dicalcique anhydre ( $\text{CaHPO}_4$ ; DCP; Merck, cat. n° 2144, lot n° 535k973044) de la façon suivante: la poudre, mélangée soigneusement au Turbula T2R à 42 RPM, a été précalcinée sous air 1 heure à 1000°C, après une montée en température à 300°C/h. En fin de palier, la température a été ramenée à 800°C (300°C/h), puis le four a été coupé et laissé à refroidir spontanément. La chamotte obtenue a été broyée jusqu'à ce que tout passe au tamis normalisé 160  $\mu\text{m}$ . Elle a ensuite été recalcinée 4 h à 1150°C, après une montée en température à 300°C/h. En fin de palier, la température a été ramenée à 800°C (100°C/h), puis le four a été coupé et laissé à refroidir spontanément. Pour terminer, la poudre a été broyée jusqu'à ce que tout passe le tamis normalisé 160  $\mu\text{m}$ . D'après les analyses de diffraction de rayons x, la poudre de  $\beta$ -TCP contient des traces de pyrophosphate de calcium ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ).

#### 5.2.1.1.2. Fabrication des spécimens de ciment

La poudre de MCPM et l'eau déminéralisée ont été mélangées ensemble pendant 30 secondes à l'aide d'un pilon. Puis, le CSH et le  $\beta$ -TCP ont été ajoutés et le tout a été mélangé pendant 60 secondes supplémentaires. La pâte a alors été mise en place dans une seringue tronquée de 5 ml (diamètre 12.5 mm). Une fois durci, l'échantillon a été démoulé et placé dans une barquette en polystyrène contenant 2 ml d'eau déminéralisée, et enfermé dans une boîte de polystyrène étanche. La boîte a été mise à vieillir en étuve pendant 24 heures à température ambiante ( $\approx 23^\circ\text{C}$ ). Après vieillissement, l'échantillon a été séché à l'air libre jusqu'à poids constant, et ses faces dressées.

Les spécimens ont été vieillis *in vitro* dans les conditions suivantes: chaque spécimen a été placé dans un erlenmeyer bouché de 100 ml, contenant 50 ml de solution saline (1 % poids de NaCl dans de l'eau déminéralisée), et laissé à vieillir dans un bain-marie agitant (25°C, 120 RPM). Après vieillissement, les spécimens ont été récupérés, et séchés à l'air.

### 5.2.1.1.3. Caractérisations

Les caractérisations effectuées comprennent des mesures de porosité, de résistance en traction et de taux de conversion (gravimétries) selon les procédures présentées dans le chapitre 3. Comme la porosité est très variable d'un échantillon à l'autre, la contrainte est corrigée en fonction de la porosité selon la formule:

$$\sigma_0 = \frac{\sigma(p)}{(1 - p^{1/3})(1 - p^{2/3})} \quad (5.2)$$

où  $\sigma_0$  est la résistance en traction corrigée,  $\sigma$  est la résistance en traction, et  $p$  est la porosité.

La perte de masse lors du vieillissement et le pH des solutions après vieillissement sont également mesurées.

### 5.2.1.2. Etude de la dégradation des échantillons *in vivo*

(Travail effectué par l'équipe du Dr. X. Marchandise, Hôpital Claude Huriez, Service associé de médecine nucléaire, 59037 Lille, France)

Deux plans d'expérience  $2^3$  ont été effectués pour étudier l'effet du vieillissement *in vivo* des ciments. Les échantillons du premier plan d'expérience ont été utilisés pour les caractérisations physico-chimiques (temps de prise, porosité, résistance en traction, taux de conversion), tandis que les échantillons du deuxième plan ont été implantés sur des lapins. Les trois facteurs étudiés sont la quantité d'eau de gâchage, la durée de broyage de la poudre de TCP et la teneur en MCPM. Les niveaux des différents facteurs sont donnés dans le tableau 5.2.

**Tableau 5.2:** Plan d'expérience  $2^3$ . Vieillissement *in vivo*. Définition des facteurs et de leurs niveaux.

Facteur	Définition	Niveaux
A	Volume de liquide de gâchage	0.50 - 0.70 ml/g
B	Durée de broyage de la poudre de $\beta$ -TCP	faible - fort
C	Teneur en MCPM	20 - 30% poids

#### 5.2.1.2.1. Matériaux

La poudre de  $\beta$ -TCP a été fabriquée à partir de DPCD (Merck, cat. n° 2146, lot n° 617k1902646) et de HAP (Merck, cat. n° 2194, lot n° 904k4004394). Ces deux poudres ont d'abord été mélangées au Turbula pendant 2 heures à 42 RPM (Rapport molaire Ca/P = 1.45; 500 g au total). Puis, après une montée en température à 300°C/h, le mélange a été calciné à 1200°C pendant 4 heures, et laissé à refroidir au four. La chamotte a alors été broyée dans un mortier en porcelaine jusqu'à ce que tout passe le tamis normalisé 160  $\mu$ m. Cette poudre correspond au niveau bas du facteur B. Une partie de cette poudre a ensuite été broyée à la main avec un pilon et un mortier en porcelaine (200 tours de pilon). Cette poudre correspond au niveau haut du facteur B. La limite de



plasticité de la poudre qui est définie comme la quantité d'eau minimum à ajouter pour obtenir une pâte a été mesurée avant et après ce broyage. Cette limite a passé de 0.50 à 0.36 ml/g. L'analyse de diffraction de rayons x a révélé la présence de traces de pyrophosphate de calcium ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; CPP).

#### 5.2.1.2.2. Fabrication des échantillons

Les échantillons ont été fabriqués de manière identique à la méthode décrite dans la section 5.2.1.1.2. Mis à part la poudre de  $\beta$ -TCP, toutes les autres poudres utilisées sont identiques. Les échantillons fabriqués pour les implantations ont été mis en forme dans des seringues de 1 ml (4.5 mm de diamètre), laissés durcir et implantés sur les lapins.

#### 5.2.1.2.3. Implantation sur lapins

Sur chacun des 4 lapins utilisés, 4 greffes osseuses ont été implantées: deux ont été placées à l'extrémité inférieure de chaque fémur sur la face externe et deux autres greffes ont été placées à l'extrémité supérieure de chaque tibia sur la face interne. Après forage d'un trou circulaire de 4.5 mm, les échantillons cylindriques d'environ 300 mg ont été insérés dans l'os cortical, débordant sur la cavité médullaire. Tous les animaux ont été simultanément greffés et les prélèvements ont été récupérés exactement quatre semaines plus tard.

### 5.2.3. Résultats & Discussion

#### 5.2.3.1. Etude de la dégradation des échantillons *in vitro*.

Les analyses de variance effectuées sur les propriétés physico-chimiques des ciments (v. tableaux 5.3, 5.5 et 5.6) montrent que la durée de vieillissement des échantillons n'a d'influence que sur leur porosité et leur perte de masse. La grande dispersion des résultats ne permet probablement pas de mettre en évidence un effet de cette durée de vieillissement sur la résistance en traction, et du volume de liquide de gâchage sur la résistance en traction corrigée, contrairement aux observations du chapitre 3.

L'effet de la durée de vieillissement diminue au cours du temps. Cela s'exprime par la présence d'un terme quadratique tant pour la porosité que pour la perte de masse (v. tableaux 5.3 et 5.4, et figures 5.1 et 5.2). La dérivation des équations d'évolution de ces deux propriétés (v. équations 5.4 et 5.5) montrent que les maximums de porosité et de perte apparaissent avant 2 jours de vieillissement. Cela signifie que même si les évolutions de ces deux propriétés ne sont pas paraboliques et que les maximums sont situés au-delà de 2 jours, la durée de vieillissement nécessaire pour atteindre l'équilibre est courte, de l'ordre de quelques jours. La dissolution-dégradation du ciment est donc très rapide.

**Tableau 5.3:** Plan d'expérience  $2^2 \times 3^1$ . Analyse de variance des mesures de porosité. Porosité moyenne: 52.82%. Effets significatifs à 1% ( $F_{crit.} = 7.2$ ).

Source de variation	F	Effet
Volume de liquide de gâchage (V) (0.5 - 0.7 ml/g)	6321.63	+ 4.56%
Durée de vieillissement (t) (0 - 1 - 2 j) (partie linéaire)	85.38 (155.53)	+ 0.875%
(partie quadratique)	(15.16)	- 0.473%
Teneur en MCPM (f) (20 - 30%)	1213.29	-2.00%

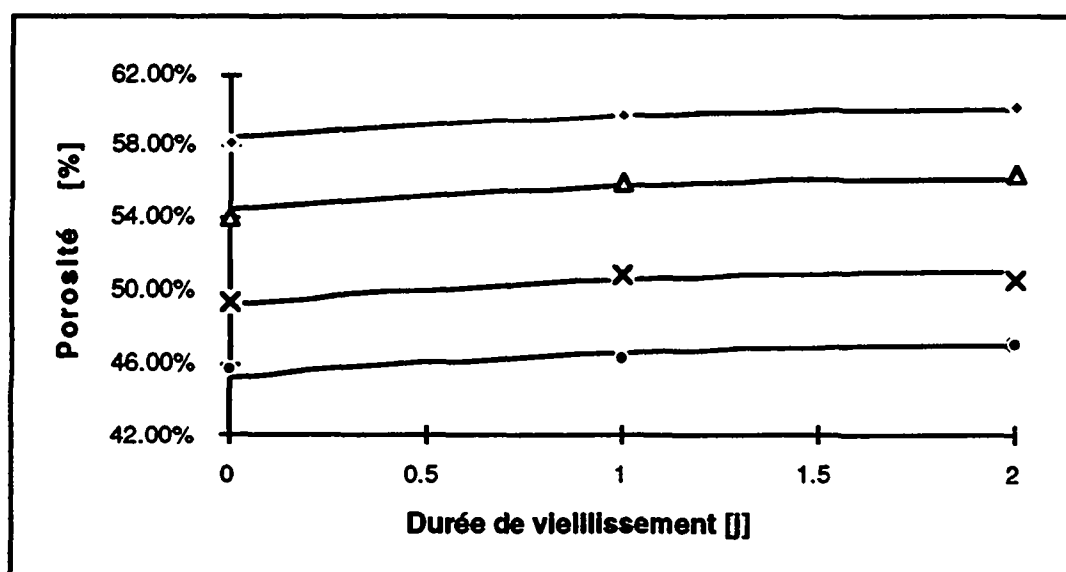
Comme il y a moins de 1% de chance que le temps n'ait pas d'effet quadratique sur la porosité P, cette dernière peut être décrite par une fonction parabolique d'équation:

$$P [\%] = 53.131 + 0.875 (t - 1) - 0.473 (t - 1)^2 \quad (5.3)$$

où t est la durée de vieillissement. En introduisant l'effet du volume de liquide de gâchage "V" (en ml/g) et la teneur en MCPM "f" (exprimée en pourcent poids), la porosité s'écrit:

$$P [\%] = 53.131 + 0.875 (t - 1) - 0.473 (t - 1)^2 + 4.56 x - 2.00 z \quad (5.4)$$

où  $x = (V - 0.6)/0.1$  et  $z = (f - 25)/5$



**Figure 5.1:** Effet de la durée de vieillissement sur la porosité des ciments. Courbes ajustées à l'aide de l'équation (5.4). (x) 0.5 ml/g H<sub>2</sub>O, 20% MCPM ("1"); (♦) 0.7 ml/g H<sub>2</sub>O, 20% MCPM ("a"); (•): 0.5 ml/g H<sub>2</sub>O, 30% MCPM ("c"); (Δ): 30% MCPM, 0.7 ml/g H<sub>2</sub>O ("ac").

**Tableau 5.4:** Plan d'expérience  $2^2 \times 3^1$ . Analyse de variance des mesures de perte de masse. Perte de masse moyenne: 36.47. Effets significatifs à 1% ( $F_{crit} = 7.2$ ).

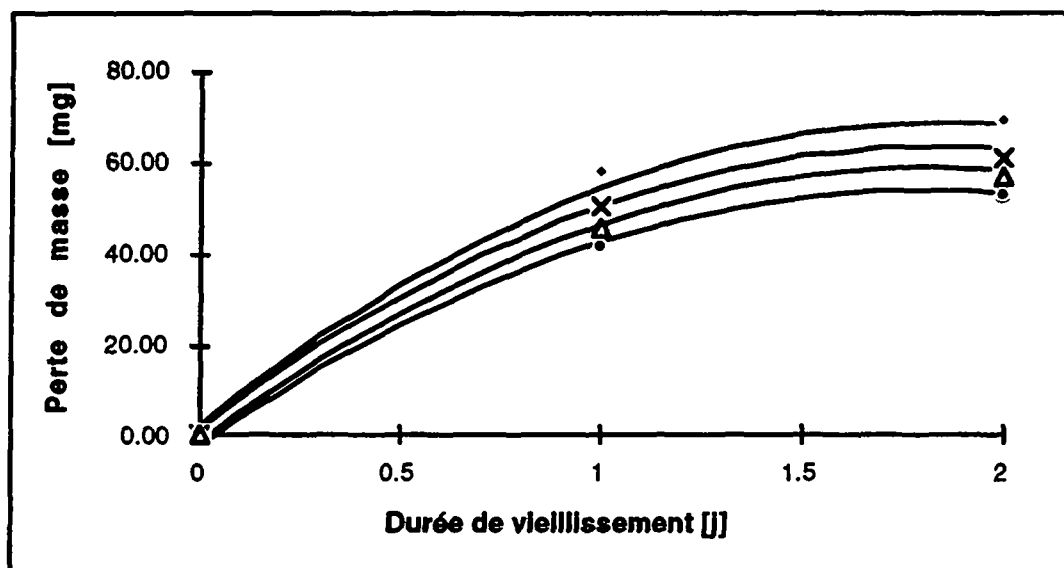
Source de variation	F	Effet
Volume de liquide de gâchage (V) (0.5 - 0.7 ml/g)	28.99	+ 1.90 mg
Durée de vieillissement (t) (0 - 1 - 2 j) (partie linéaire) (partie quadratique)	2779.56 (4974.52) (584.59)	+ 30.45 mg - 18.08 mg
Teneur en MCPM (f) (20 - 30%)	122.82	- 3.91 mg
Interaction (V x t) (partie linéaire) (partie quadratique)	8.27 (6.68) (9.85)	+ 1.12 mg - 0.39 mg
Interaction (t x f) (partie linéaire) (partie quadratique)	30.77 (48.60) (12.95)	- 1.50 mg + 0.45 mg

L'équation décrivant la perte de masse "L" des ciments s'écrit:

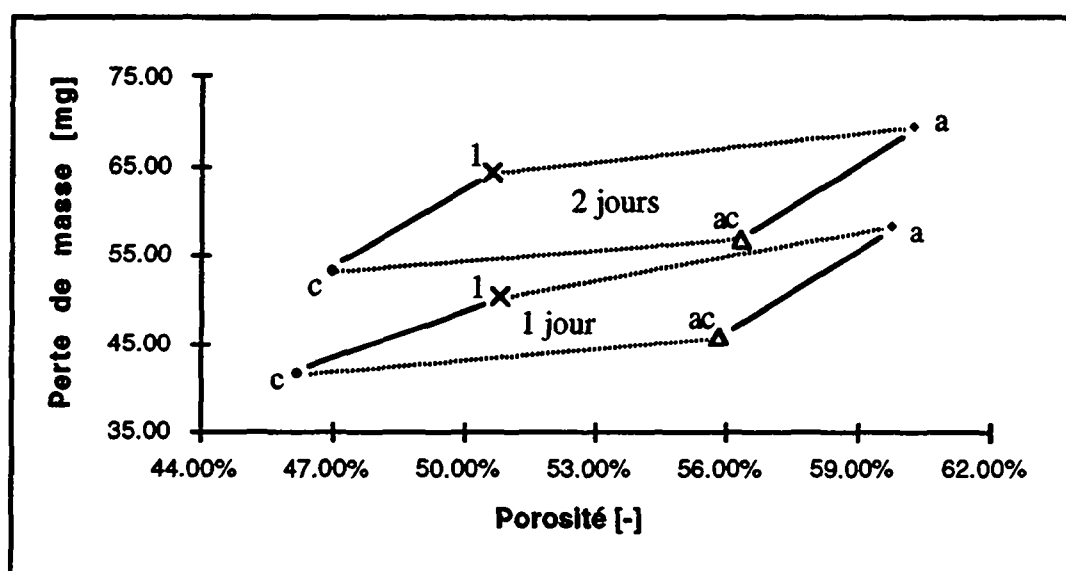
$$L \text{ [mg]} = 48.53 + (30.45 + 1.12 x - 1.50 z) (t - 1) - (18.08 + 0.39 x - 0.45 z) (t - 1)^2 + 1.90 x - 3.91 z \quad (5.5)$$

où  $x = (V - 0.6)/0.1$  et  $z = (f - 25)/5$ .

Outre la durée de vieillissement, il y a deux autres facteurs qui influencent la dissolution-dégradation des ciments: le volume de liquide de gâchage et la fraction massique de MCPM (voir tableau 5.4). Lorsque le volume de liquide de gâchage augmente ou que la fraction massique de MCPM diminue, la perte de masse augmente. Ces phénomènes sont dus à des facteurs physiques et chimiques. La figure 5.3 montre en effet que la perte de masse dépend non seulement de la porosité des ciments, mais également de leur composition (l'effet de la porosité n'est pas identique suivant si la composition est constante ou variable).



**Figure 5.2:** Effet de la durée de vieillissement sur la perte de masse des ciments. Courbes ajustées à l'aide de l'équation (5.5). (x) 0.5 ml/g H<sub>2</sub>O, 20% MCPM ("1"); (♦) 0.7 ml/g H<sub>2</sub>O, 20% MCPM ("a"); (•): 0.5 ml/g H<sub>2</sub>O, 30% MCPM ("c"); (Δ): 30% MCPM, 0.7 ml/g H<sub>2</sub>O ("ac").

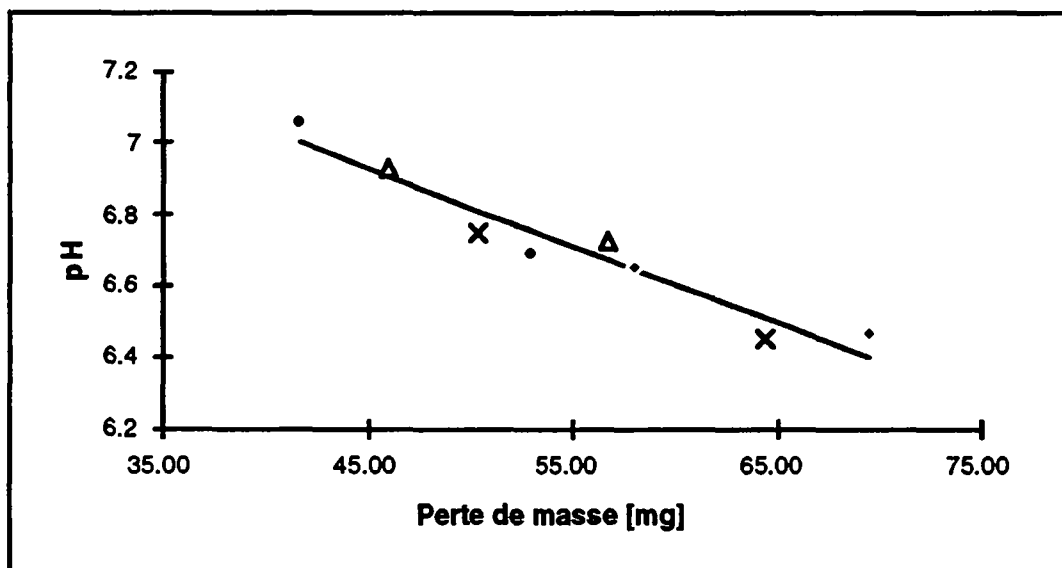


**Figure 5.3:** Effet de la porosité sur la perte de masse des ciments. Les lignes en pointillés et en traits pleins indiquent l'effet de la porosité sur la perte de masse des ciments à, respectivement, composition constante et volume de liquide de gâchage constant. (x) 0.5 ml/g H<sub>2</sub>O, 20% MCPM ("1"); (♦) 0.7 ml/g H<sub>2</sub>O, 20% MCPM ("a"); (•): 0.5 ml/g H<sub>2</sub>O, 30% MCPM ("c"); (Δ): 30% MCPM, 0.7 ml/g H<sub>2</sub>O ("ac").

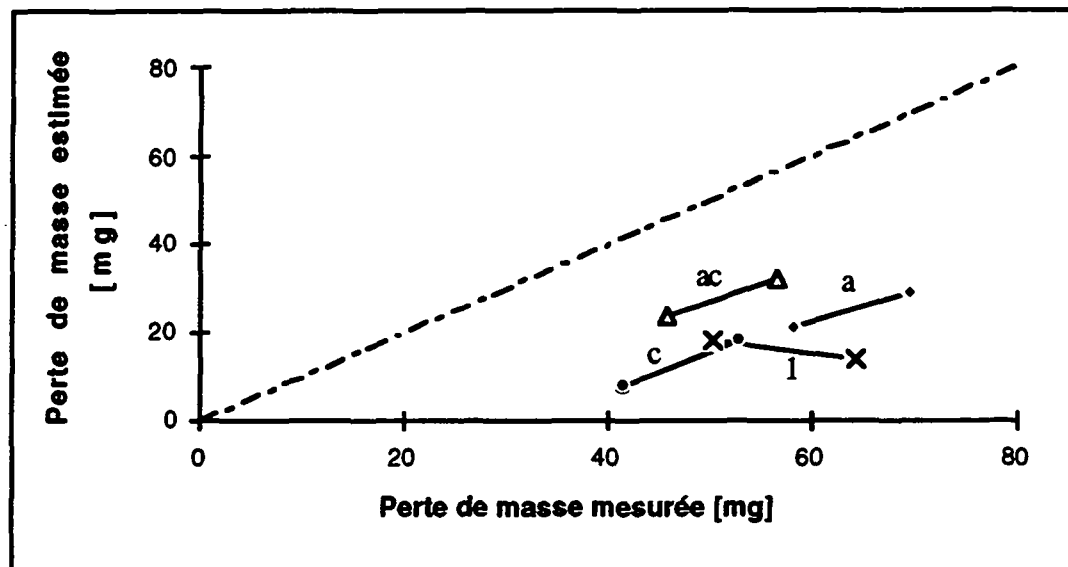
La perte de masse peut provenir soit d'une dissolution chimique, soit d'une dégradation physico-chimique provoquant le détachement de particules de ciment. La figure 5.4 met en évidence une relation linéaire très claire entre la perte de masse des échantillons et le pH de la solution de vieillissement. Plus la perte de masse augmente, plus le pH diminue. Cette diminution se produit probablement jusqu'au pH d'équilibre entre DCPD et  $\beta$ -

TCP ( $\approx 5.70$ ; v. fig. 2.12 chap. 2). Cela signifie que la perte de masse des ciments doit être attribuée, tout au moins partiellement, à leur dissolution chimique.

En supposant que la perte de masse est uniquement due à la dissolution de DCPD dans tout le volume de l'échantillon de ciment, il est possible d'estimer la perte de masse à partir des augmentations de porosité mesurées. Sur la figure 5.5, les pertes de masse calculées d'après les porosités sont représentées en fonction des pertes de masse mesurées. Si la perte de masse était uniquement contrôlée par l'augmentation de la porosité, les points devraient s'aligner selon la droite "perte de masse mesurée = perte de masse calculée", c'est à dire selon la diagonale du graphique. Or, ce n'est pas le cas. Les points ont tendance à s'éloigner vers de plus grandes pertes mesurées. Cela signifie qu'à la perte de masse en volume, peuvent s'ajouter des pertes dues (1) à la dissolution superficielle des spécimens, et (2) à l'effritement de ceux-ci (détachement de particules). Dans le premier cas, la porosité ne devrait pas augmenter au cours du temps, ce qui n'est pas observé expérimentalement. De plus, compte tenu de la grande porosité ouverte de nos échantillons de ciment, ce phénomène est fort improbable. Dans le deuxième cas, la solution de vieillissement devrait contenir une certaine quantité de particules en suspension, ce qui a été observé expérimentalement. Ces résultats montrent donc que la perte de masse des ciments est due à la fois à une dégradation physico-chimique et à la fois à une dissolution chimique.



**Figure 5.4:** Relation entre le pH de la solution de vieillissement et la perte de masse des échantillons. (x) 0.5 ml/g H<sub>2</sub>O, 20% MCPM ("1"); (♦) 0.7 ml/g H<sub>2</sub>O, 20% MCPM ("a"); (•): 0.5 ml/g H<sub>2</sub>O, 30% MCPM ("c"); (Δ): 30% MCPM, 0.7 ml/g H<sub>2</sub>O ("ac"). Droite de régression:  $\text{pH} = 7.85 - 0.021 \cdot \text{perte}$ .  $r^2 = 0.933$ .



**Figure 5.5:** Pertes de masse calculées d'après les augmentations de la porosité des ciments lors du vieillissement. La diagonale équivaut à une égalité entre perte de masse mesurée et estimée. (x) 0.5 ml/g H<sub>2</sub>O, 20% MCPM ("l"); (♦) 0.7 ml/g H<sub>2</sub>O, 20% MCPM ("a"); (•) 0.5 ml/g H<sub>2</sub>O, 30% MCPM ("c"); (Δ) 30% MCPM, 0.7 ml/g H<sub>2</sub>O ("ac").

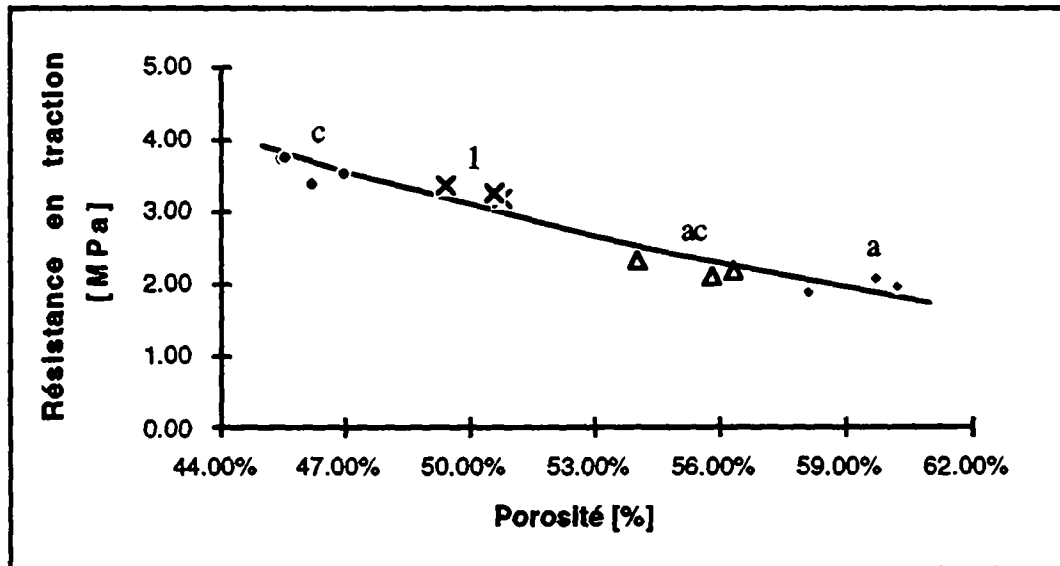
Comme déjà relevé précédemment, la durée de vieillissement n'a pas d'effet significatif sur la résistance en traction des échantillons. Par contre, l'augmentation du volume de liquide de gâchage diminue de manière significative la résistance en traction tandis que l'augmentation de la teneur en MCPM l'accroît (v. tableau 5.5 et fig. 5.6). L'effet négatif du volume de liquide de gâchage disparaît lorsque la résistance en traction est corrigée en fonction de la porosité (v. tableau 5.6). La résistance en traction corrigée diminue légèrement lorsque la fraction massique de MCPM augmente, c'est à dire lorsque la fraction massique de DCPD précipitée augmente. Cet effet est l'inverse de celui observé dans les chapitres 3 et 4 pour des mélanges  $\beta$ -TCP - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O. Il est peut-être dû à une meilleure homogénéité du ciment à faible proportion en MCPM. En effet, s'il y a moins de MCPM, une plus grande fraction est dissoute après 30 secondes de mélange. Il y a donc moins de risque d'observer des défauts tels que celui représenté sur la photo 4.12 (chap. 4). La figure 5.6 permet de visualiser l'effet de la porosité sur la résistance en traction. La courbe représentée sur cette figure a été calculée d'après la résistance en traction corrigée moyenne.

**Tableau 5.5:** Plan d'expérience 2<sup>2</sup>x3<sup>1</sup>. Analyse de variance des mesures de résistance en traction. Moyenne: 2.77 MPa. Effets significatifs à 1% (F<sub>crit.</sub> = 7.2).

Source de variation	F	Effet
Volume de liquide de gâchage (V) (0.5 - 0.7 ml/g)	470.25	- 0.69 MPa
Teneur en MCPM (f) (20 - 30%)	22.93	+ 0.15 MPa

**Tableau 5.6:** Plan d'expérience  $2^2 \times 3^1$ . Analyse de variance des mesures de résistance en traction corrigée. Moyenne: 40.98 MPa. Effets significatifs à 1% ( $F_{crit.} = 7.2$ ).

Source de variation	F	Effet
Teneur en MCPM (f) (20 - 30%)	20.86	- 1.70 MPa



**Figure 5.6:** Influence de la porosité sur la résistance mécanique des ciments. La courbe a été calculée d'après la résistance en traction corrigée moyenne. (x) 0.5 ml/g H<sub>2</sub>O, 20% MCPM ("1"); (♦) 0.7 ml/g H<sub>2</sub>O, 20% MCPM ("a"); (•): 0.5 ml/g H<sub>2</sub>O, 30% MCPM ("c"); (Δ): 30% MCPM, 0.7 ml/g H<sub>2</sub>O ("ac").

En conclusion, ces résultats montrent que la dissolution-dégradation des ciments dépend non seulement de facteurs physiques (porosité), mais également de facteurs chimiques (composition). Il n'est donc pas possible de relier la dissolution-dégradation des ciments à une seule de leurs caractéristiques. Par contre, il est possible de corréliser la perte de masse au pH de la solution de vieillissement: plus cette perte augmente, plus le pH de la solution diminue. Ce phénomène se produit probablement jusqu'au moment où le système atteint l'équilibre de solubilité entre DCPD,  $\beta$ -TCP et CSD ( $\approx 5.70$ ). De manière générale, la dissolution-dégradation des ciments est accélérée par une augmentation de la porosité ou par une diminution de la fraction massique de phase liante.

#### 5.2.3.2. Etude de la dégradation des échantillons *in vivo*.

L'analyse de variance des mesures de porosité et de résistance mécanique donnent des résultats qualitativement similaires à ceux observés dans la partie précédente (v. tableaux 5.3, 5.5, 5.7 et 5.8). La porosité est quasiment identique, alors que la résistance en traction est plus grande. Cet effet provient probablement du fait que la poudre de  $\beta$ -TCP utilisée n'est pas identique. Une différence importante apparaît pour la résistance en traction

corrigée: alors que dans la section précédente, le seul facteur qui avait moins de 1% de chance de ne pas avoir d'effet était la fraction massique de MCPM, ici le seul facteur est le volume de liquide de gâchage (v. tableau 5.9). La résistance en traction corrigée augmente lorsque le volume de liquide de gâchage augmente. Cet effet est l'inverse de celui observé dans le chapitre 3 pour des mélanges  $\beta$ -TCP -  $H_3PO_4$  -  $H_2O$ . Comme relevé ci-dessus, il est probablement dû à une meilleure homogénéité du ciment (s'il y a plus de liquide, une plus grande fraction de MCPM est dissoute après 30 secondes de mélange).

Ces résultats montrent en outre que l'intensité du broyage de la poudre de  $\beta$ -TCP n'a aucun effet tant sur la porosité, que sur la résistance en traction et la résistance en traction corrigée.

**Tableau 5.7:** Plan d'expérience  $2^3$ , essais *in vitro*. Analyse de variance des mesures de porosité. Moyenne: 51.70%. Effets significatifs à 1% ( $F_{crit.} = 12.20$ ).

Source de variation	F	Effet
Volume de liquide de gâchage (V) (0.5 - 0.7 ml/g)	455.45	+ 4.68%
Teneur en MCPM (f) (20 - 30%)	57.20	- 1.66%

**Tableau 5.8:** Plan d'expérience  $2^3$ , essais *in vitro*. Analyse de variance des mesures de résistance en traction. Moyenne: 3.48 MPa. Effets significatifs à 1% ( $F_{crit.} = 9.07$ ).

Source de variation	F	Effet
Volume de liquide de gâchage (V) (0.5 - 0.7 ml/g)	12.45	- 0.53 MPa
Teneur en MCPM (f) (20 - 30%)	9.58	+ 0.47 MPa

**Tableau 5.9:** Plan d'expérience  $2^3$ , essais *in vitro*. Analyse de variance des mesures de résistance en traction corrigée. Moyenne: 51.40 MPa. Effets significatifs à 1% ( $F_{crit.} = 9.33$ ).

Source de variation	F	Effet
Volume de liquide de gâchage (V) (0.5 - 0.7 ml/g)	13.53	+ 4.76 MPa

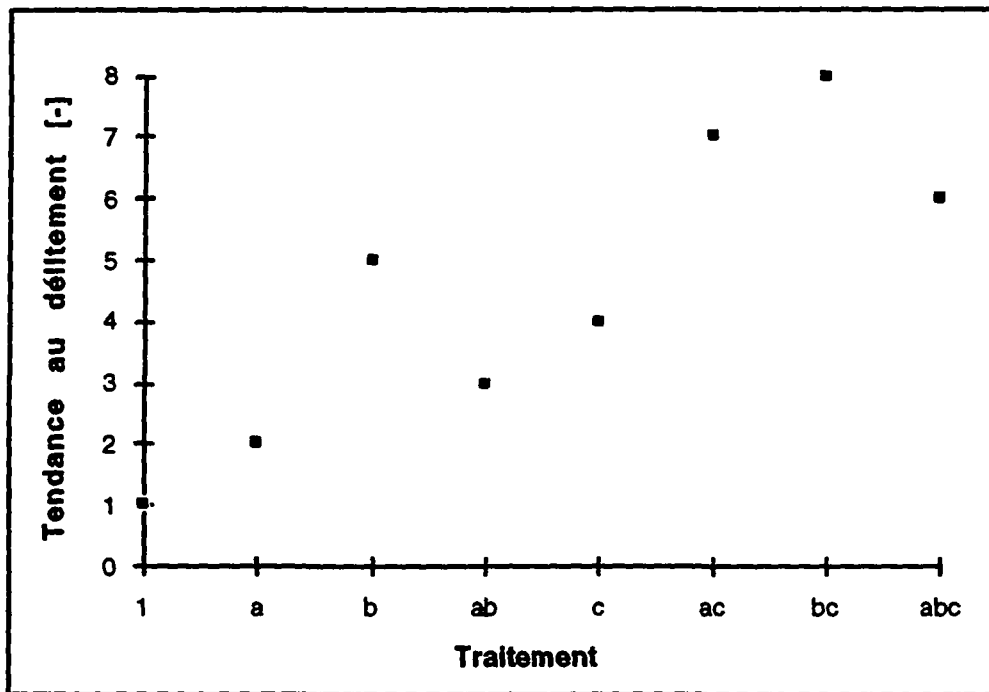
Les échantillons de ciment ont été implantés sur des lapins. Malheureusement, la vitesse de résorption des ciments n'a pas pu être quantifiée, car les implants avaient tendance à se déliter. La tendance au délitement des ciments (T.D.) a donc été évaluée sur une échelle arbitraire



graduée de 1 à 8 en se basant sur les observations qualitatives faites au moment de la récolte des spécimens. Ces observations ont permis de classer les échantillons par ordre croissant de T.D.:  $1 < a < ab < c < b < abc < ac < bc$  (les lettres a, b et c correspondent aux expériences dans lesquelles les facteurs A, B, C sont à leur plus haut niveau). Ces tendances sont représentées sur la figure 5.7. Comme l'indique l'analyse de variance (v. tableau 5.10), la tendance au délitement augmente lorsque le broyage de la poudre de  $\beta$ -TCP est plus intense et lorsque la teneur en MCPM augmente. De plus, il y a une interaction entre l'effet du facteur A (volume de liquide de gâchage) et l'effet du facteur B (taux de broyage de la poudre de  $\beta$ -TCP): lorsque le broyage est faible, l'augmentation du volume de liquide de gâchage provoque une augmentation de la tendance au délitement. Lorsque le broyage est fort, l'effet est opposé. L'effet de la fraction massique de MCPM *in vivo* est l'opposé de celui observé *in vitro*. En supposant que la croissance osseuse évite ou limite la tendance au délitement des ciments, il est possible d'interpréter ces résultats comme étant dus à une plus grande régénération osseuse lorsque le broyage et la fraction massique de MCPM sont faibles. Cette interprétation se rapprocherait de l'opinion de nombreux praticiens qui pensent que l'ostéoconduction est améliorée si le ciment contient des particules denses et de grande taille. En effet, l'augmentation de la fraction massique de MCPM provoque une augmentation de la transformation de  $\beta$ -TCP en DCPD, c'est à dire de la dissolution de  $\beta$ -TCP. Or, comme le  $\beta$ -TCP est sous forme d'agglomérats, l'ajout de MCPM augmente la désagglomération de la poudre, c'est-à-dire diminue la taille des particules de  $\beta$ -TCP non transformé. Ceci pourrait également expliquer l'action du broyage sur la tendance au délitement. En effet, plus le broyage est long, plus les particules de  $\beta$ -TCP sont petites. L'interprétation de l'interaction entre les facteurs A (vol. liqu.) et B (broyage) est moins facile. Les données à disposition ne permettent pas de trouver une explication à ce phénomène.

**Tableau 5.10:** Plan d'expérience 2<sup>3</sup>; essais *in vivo*. Analyse de variance de la tendance au délitement (T.D.). Moyenne: 4.50. Effets significatifs à 1% ( $F_{crit.} = 21.20$ ).

Source de variation	F	Effet
Broyage du $\beta$ -TCP (b) (faible - fort)	21.33	+ 1.00
Teneur en MCPM (f) (20 - 30%)	65.33	+ 1.75
Interaction (V x b)	21.33	- 1.00



**Figure 5.7:** Influence du traitement sur la tendance au délitement d'échantillons de ciment implantés *in vivo*. Les lettres a, b et c correspondent aux expériences dans lesquelles les facteurs A, B, C sont à leur plus haut niveau. Exemple: traitement "ab"  $\Leftrightarrow$  Facteurs A et B à leur plus haut niveau; facteur C à son plus bas niveau.

En conclusion, ces résultats mettent en évidence l'effet de la granulométrie de la poudre de  $\beta$ -TCP sur la tendance au délitement *in vivo* des ciments: plus les particules de  $\beta$ -TCP sont grandes, plus la tendance au délitement diminue. Cet effet permet d'expliquer l'augmentation de la tendance au délitement *in vivo* lorsque la fraction massique de MCPM augmente, phénomène inverse de celui observé *in vitro*. Cette différence entre résultats obtenus *in vivo* et *in vitro* signifie que le comportement des ciments *in vivo* ne peut pas être interprété d'après celui observé *in vitro*, c'est-à-dire comme un simple phénomène de dissolution-dégradation.

### 5.3. Etude de l'influence de l'ajout de particules de $\beta$ -TCP de grande taille sur le comportement *in vivo* du ciment BIONICEM™.

(Travail effectué par le Dr. K. Ohura, I.R.M.S., Institut Calot, Rue du Docteur Calot, 62608 Berck sur Mer Cedex, France)

Cette étude a été effectuée dans le but de déterminer l'influence de la présence de particules de  $\beta$ -TCP de grande taille (environ 500 - 1000  $\mu\text{m}$ ) sur la résorption et la régénération osseuse de ciments implantés sur des lapins. Dans ce but, un tiers des sites d'implantation a été comblé avec le ciment Bionicem, un tiers avec le ciment Bionicem auquel de grandes particules de  $\beta$ -TCP ont été ajoutées (30% poids par rapport à la poudre du ciment), et le tiers restant a été laissé vide (sites témoin). Les lapins ont été sacrifiés après 4, 8 et 16 semaines.

Les résultats ne sont pas encore tous dépouillés. Pour cette raison, les conclusions tirées de cette étude ne sont que partielles.

#### 5.3.1. Partie expérimentale

##### 5.3.1.1. Matériaux

Ciment Bionicem™ (Firme Bioland, Toulouse, France) composé de  $\beta$ -TCP (64% poids), de MCPM (20%), de CSH (16%) et d'eau déminéralisée; Granulés de  $\beta$ -TCP denses fabriqués comme suit: 200 g d'hydroxyapatite déficiente (Dap Merck, art. 2143, lot 917k112614432) et 500 ml d'eau déminéralisée ont été mélangés au Turbula à 42 RPM pendant 60 minutes (charge: 10 billes d'alumine, soit environ 18 g). La barbotine a ensuite été filtrée et séchée. Puis, le corps cru a été broyé et tamisé. Enfin, la fraction des agglomérats comprise entre 500  $\mu\text{m}$  et 1000  $\mu\text{m}$  a été frittée à 1150°C pendant 32 heures. Les mesures de diffraction de rayons x indiquent que les granulés sont composés de  $\beta$ -TCP pur. Leur forme est très arrondie, comme le montre la photo 5.1. La mesure de densité effectuée au moyen d'un pycnomètre en verre a donné une valeur de 2.97 g/cc, soit 95% de la densité théorique.

Les poudres ont été stérilisées par irradiation de rayons gamma (25 Kgray).

##### 5.3.1.2. Animaux

Lapins blancs femelles, race Nouvelle Zélande, adultes pesant 3.8 à 4.2 Kg. Il y a deux sites d'implantation par lapin, et trois lapins par durée et composition différentes. Comme il y a 3 durées (4, 8 et 16 semaines) et 3 compositions (ciment avec et sans granules de  $\beta$ -TCP, vide), 27 lapins ont été utilisés.

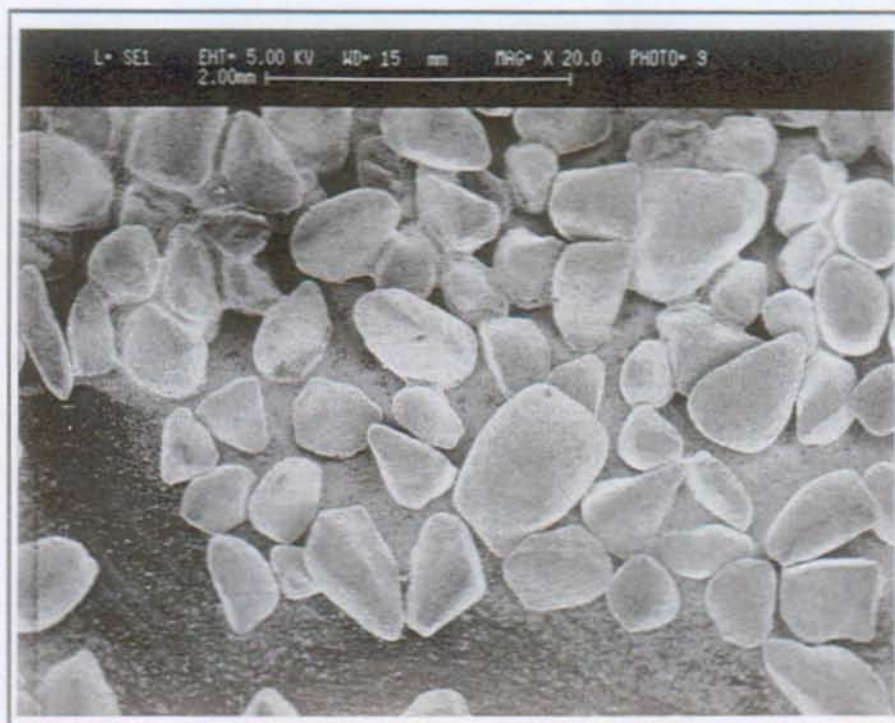
##### 5.3.1.3. Préparation des ciments

La poudre du ciment BIONICEM™ (1.6 g de  $\beta$ -TCP, 0.5 g de MCPM et 0.4 g de CSH) a été placée dans une seringue de 12 mm de diamètre, et l'eau déminéralisée a été aspirée. Le tout a été mélangé grossièrement pendant 60 secondes, et injecté dans les cylindres de 4.75 mm de diamètre et 12 mm de profondeur. Après durcissement, les échantillons ont été taillés jusqu'à une longueur de 10 mm. La préparation est identique pour les ciments contenant des granules de  $\beta$ -TCP denses.

Dénomination des ciments:

Ciment A: ciment BIONICEM™

Ciment B: ciment A + granulés de  $\beta$ -TCP



**Photo 5.1:** Micrographie des granulés de  $\beta$ -TCP dense. L'échelle est donnée en haut de la photo.

#### 5.3.1.4. Procédure chirurgicale

La partie distale du fémur de chaque lapin a été mise à nu au moyen d'une incision latérale longitudinale. Après excision d'un carré de 9 x 9 mm d'os cortical, un trou de 5 mm de diamètre et de 10 mm de profondeur a été foré dans le condyle du fémur. Les cavités ont été soigneusement lavées pour éliminer les particules d'os. Une fois les cavités remplies par les cylindres de ciment durci ou laissées vides (sites témoins), les carrés de 9 x 9 mm d'os cortical ont été replacés sur leurs sites originaux.

#### 5.3.1.5. Caractérisations

Les lapins ont été sacrifiés après 4, 8 et 16 semaines. L'évolution du taux de résorption du ciment et de régénération de l'os ont été suivies par des microradiographies, par microscopie à balayage et par microanalyse.

Les microradiographies ont été prises sur des coupes histologiques des parties médianes des cylindres de ciment. Ces coupes ont été obtenues après que l'os ait été fixé avec 10% de solution formaline neutre tamponnée avec un phosphate, déshydraté dans du méthanol et enrobé de poly-méthyl-méthacrylate. Les coupes ont été faites avec une scie Isomet (Buehler Ltd, Evanston, Illinois), et ont 100  $\mu$  m d'épaisseur.

Les échantillons pour la microscopie à balayage ont été enrobés dans du PMMA, polis avec une pâte de diamant (à 1  $\mu$ m) et recouvert d'une couche de carbone (= 50 Å d'épaisseur). Ils ont été observés à l'aide d'un microscope Cambridge S360, et analysés avec l'appareil de microanalyse quantitative Noran Voyager II.

La résistance en compression d'échantillons de ciment avec et sans granulés denses a été mesurée à l'aide d'une machine Instron 1361, à une vitesse de 0.5 mm/min. Les échantillons cylindriques ont une hauteur de 10.5 mm et un diamètre de 4.6 mm. Les résistances sont de 5.06 MPa (erreur-type = 0.50 MPa) sans granulés, et de 4.98 MPa (erreur-type = 0.60 MPa) avec granulés. Cette valeur correspond au minimum généralement admis pour les ciments de comblement<sup>25</sup>.

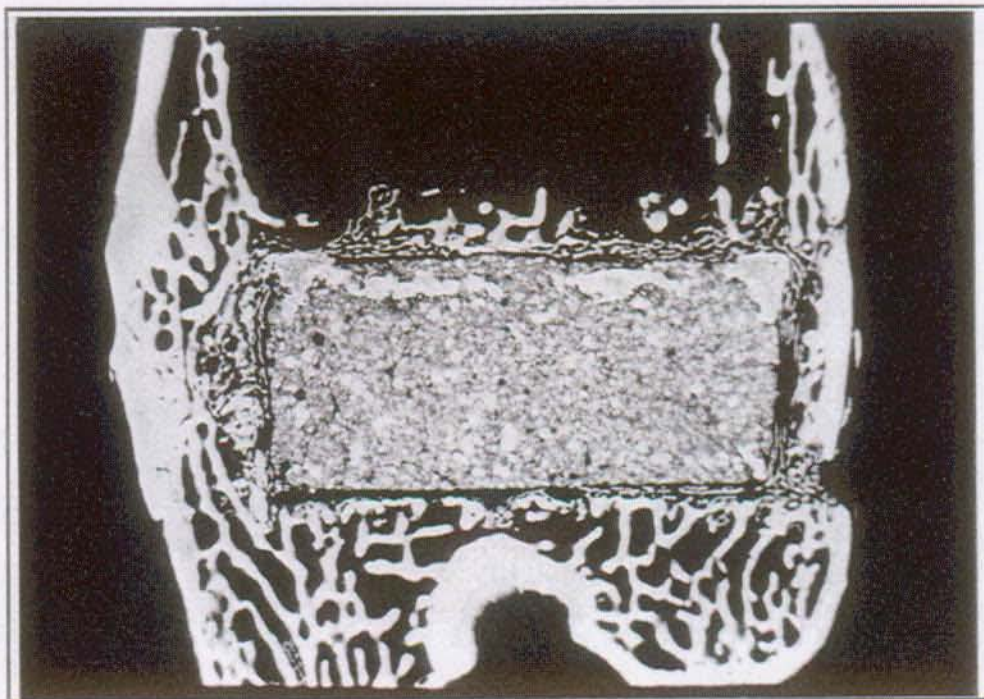
### 5.3.2. Résultats & Discussion

L'évolution des échantillons durant l'implantation *in vivo* est représentée sur les photos 5.2 à 5.4. Ces photos ne mettent pas en évidence une différence significative entre les ciments A (sans granulés) et B (avec granulés). Dans les deux cas, le ciment est dégradé et remplacé par des travées osseuses. Après 16 semaines, à l'exception des granulés, tout le ciment est résorbé. Par comparaison, la photo 5.5 montre qu'il n'y a pas eu de réossification des sites témoins pendant le même laps de temps. Le ciment Bionicem est donc bénéfique pour la reconstruction de défauts osseux.

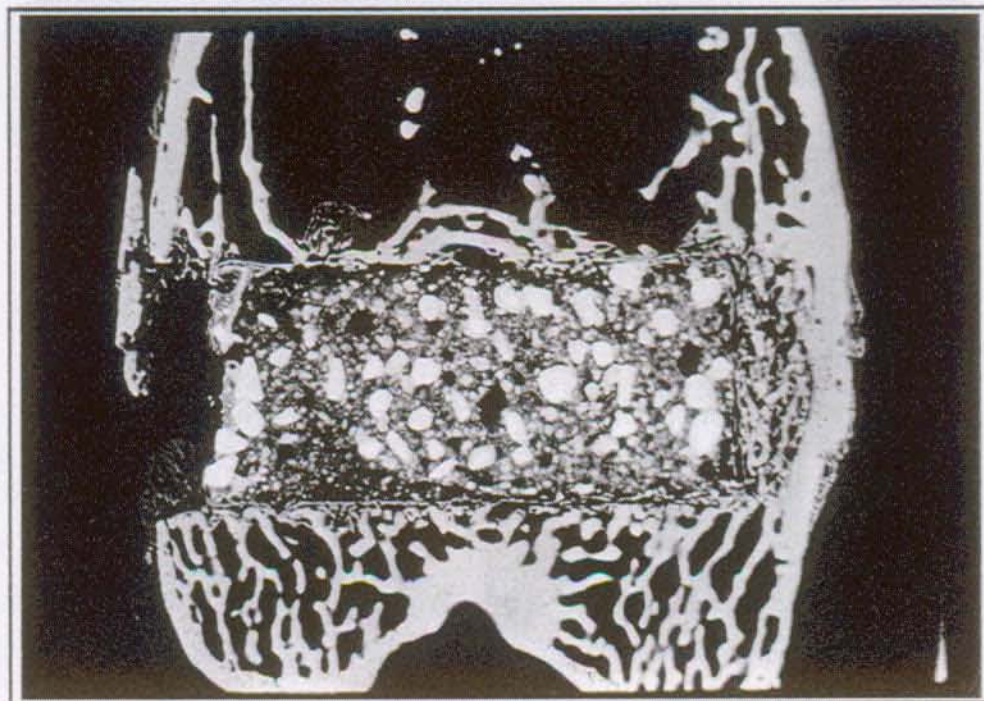
La compatibilité des ciments vis-à-vis de l'os est excellente. Cela se traduit par la rapide formation d'un contact direct entre le ciment et l'os (v. photos 5.6) et l'absence de réaction inflammatoire (v. photo 5.7). Le contact ciment-os semble s'établir plus facilement avec le ciment B (avec granulés) qu'avec le ciment A (sans granulés). Cependant, comme aucune analyse d'image quantitative de la néoformation osseuse n'a été effectuée jusqu'à présent, il n'est pas possible de dire si la présence de granulés de  $\beta$ -TCP favorise ou non la néoformation osseuse.



(A)



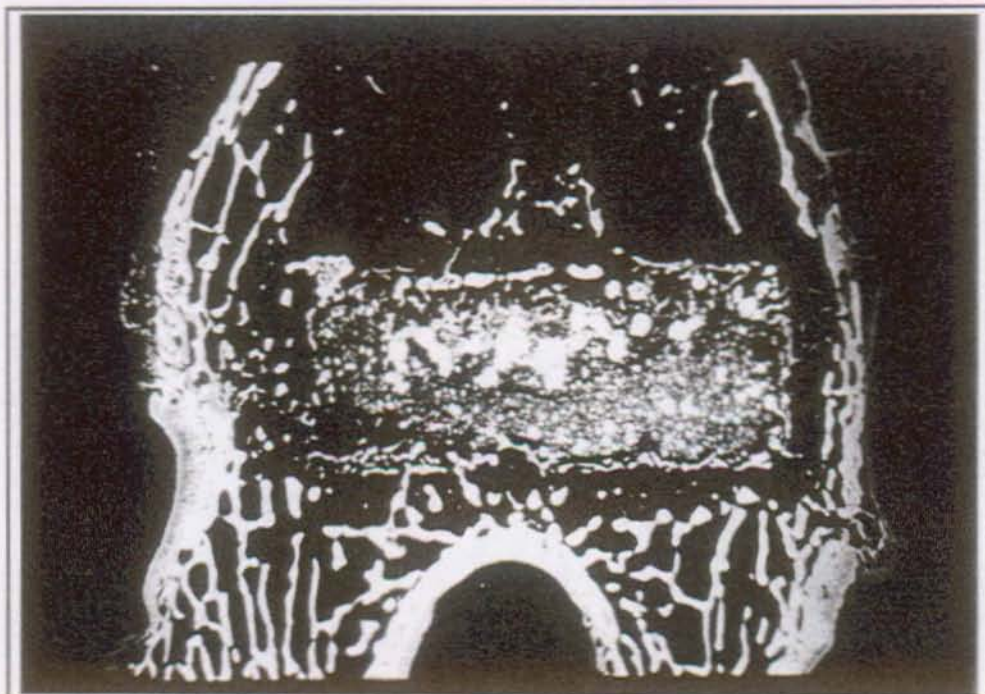
(B)



**Photos 5.2:** Microradiographie des ciments A (sans granulés) et B (avec granulés) après 4 semaines d'implantation. Les particules de  $\beta$ -TCP apparaissent en blanc. Echelle: 7:1.



(A)



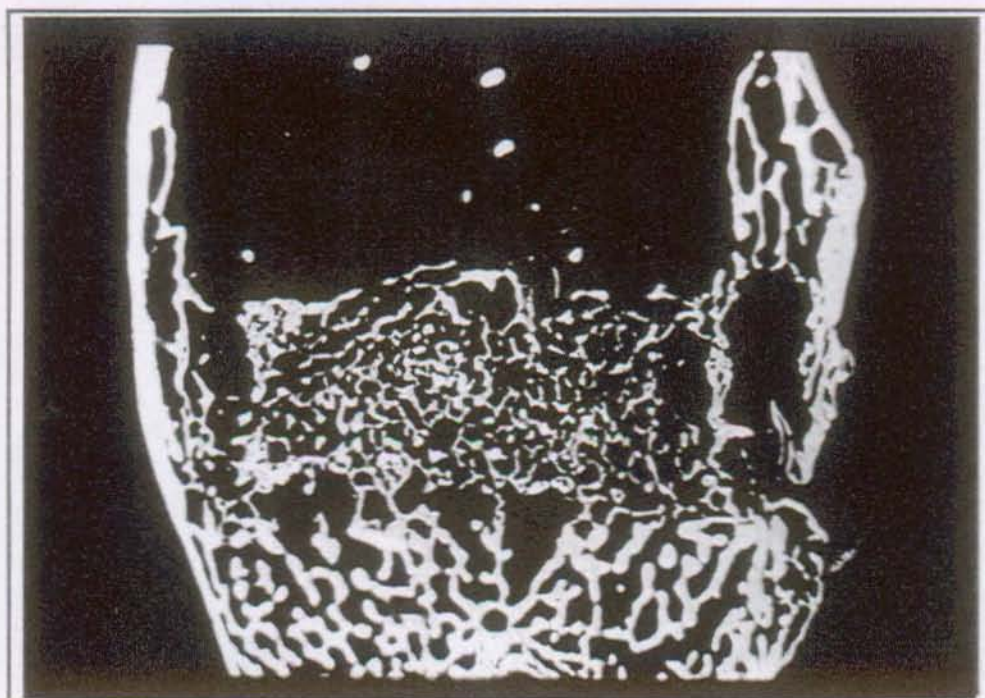
(B)



**Photos 5.3:** Microradiographie des ciments A (sans granulés) et B (avec granulés) après 8 semaines d'implantation. Le ciment est partiellement remplacé par de l'os néoformé. Echelle: 7:1.



(A)



(B)



**Photos 5.4:** Microradiographie des ciments A (sans granulés) et B (avec granulés) après 16 semaines d'implantation. A l'exception des granulés de  $\beta$ -TCP, le ciment est complètement remplacé par de l'os néoformé. Echelle: 7:1.



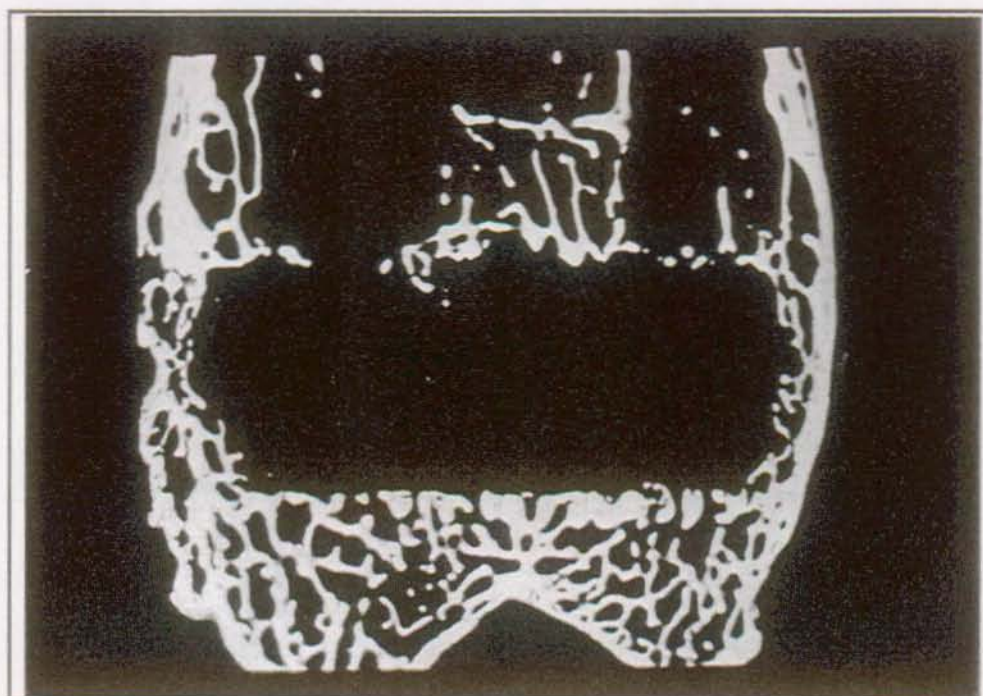
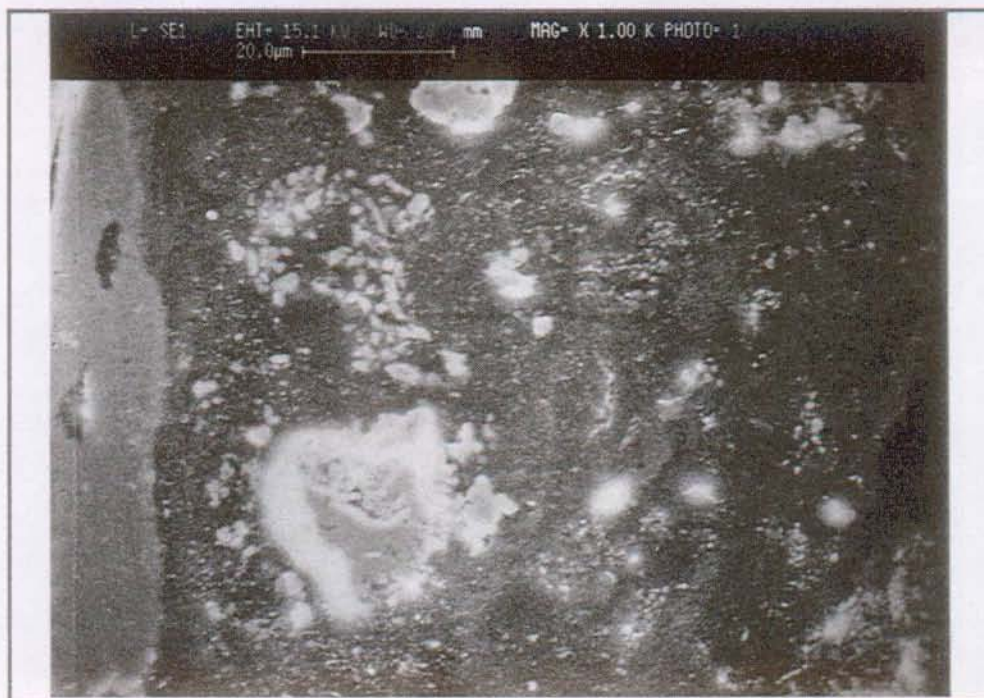


Photo 5.5: Microradiographie des sites témoins 16 semaines après la création du défaut osseux. Il n'y a pas de néoformation osseuse. Echelle: 7:1.

(A)

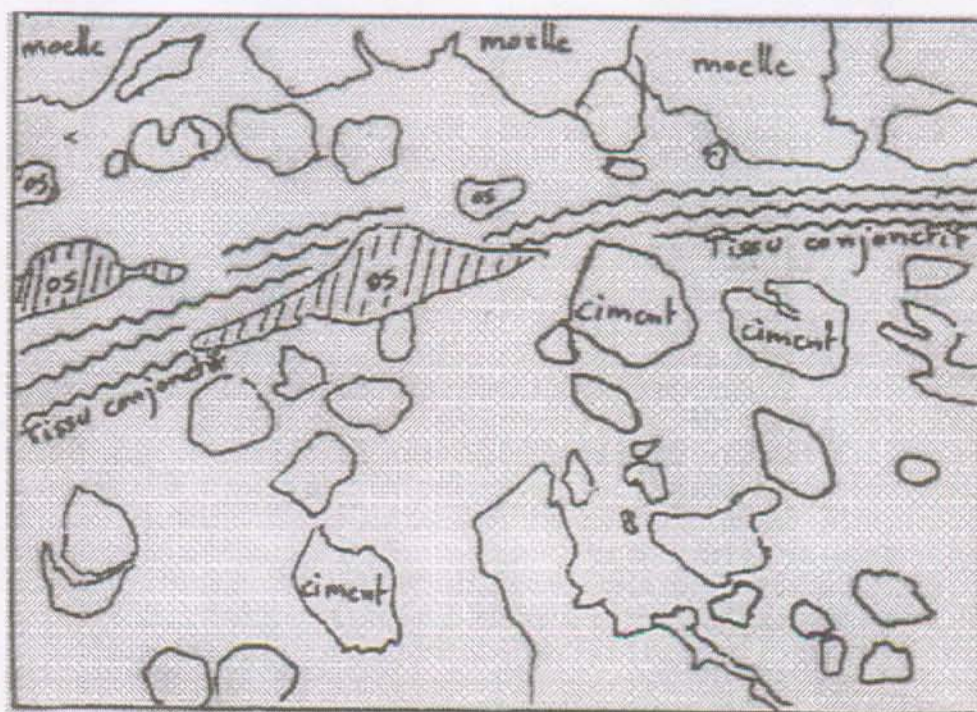
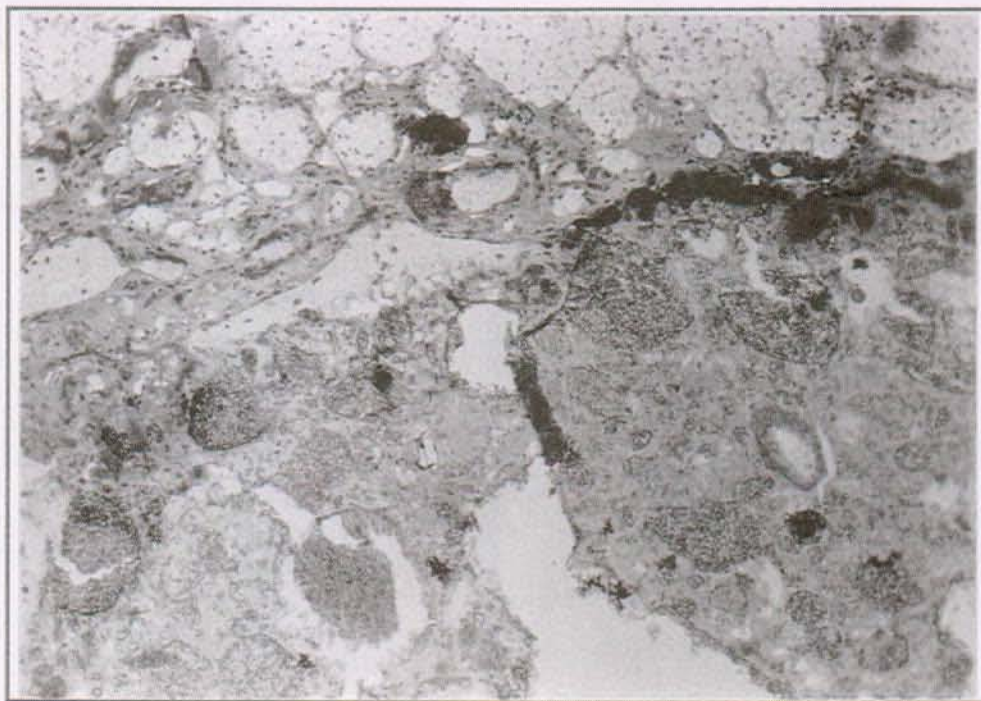


(B)



**Photos 5.6:** Micrographie des ciments A et B 4 semaines après implantation. Le ciment est en gris foncé, l'os en gris et le  $\beta$ -TCP en gris clair. L'os (à gauche des photos) est en contact direct avec le ciment. Echelle indiquée en haut de la photo.





**Photo 5.7:** Observation au microscope optique d'une coupe histologique du ciment A après 4 semaines d'implantation. Cette section correspond à la section de la photo 5.2 A et 5.6 A. Le ciment est en bas de la photo, et la moelle en haut. L'os néoformé est en contact direct avec le ciment.

En conclusion, ces résultats montrent que les ciments de type BIONICEM™ sont très bien acceptés par les os des lapins. Le ciment est résorbé et remplacé par de l'os en 4 mois. Les données actuelles ne permettent cependant pas de déterminer si l'ajout de particules de grande taille est bénéfique ou non pour la régénération osseuse.

## 5.4. Conclusion

Les études sur la dégradation d'échantillons de ciment montrent que le comportement *in vivo* ne peut pas être déduit de résultats obtenus *in vitro*. En effet, la dégradation *in vitro* augmente lorsque la porosité augmente ou que la fraction massique de DCPD précipitée diminue, alors que la dégradation *in vivo* ne dépend pas significativement de la porosité et diminue lorsque la fraction massique de DCPD précipitée diminue. En outre, la dégradation augmente lorsque le broyage de la poudre de  $\beta$ -TCP est plus intense. Par conséquent, ces résultats suggèrent que la dégradation des ciments *in vivo* dépend de la présence en leur sein d'une structure rigide de grande taille. Dans notre cas, ce rôle est tenu par les particules de  $\beta$ -TCP. Cependant, les essais du Dr. Ohura n'ont jusqu'à présent pas permis de démontrer cet effet. Il est possible que cela soit dû à l'utilisation d'une trop faible fraction volumique de granulés. Par contre, ces essais ont mis en évidence l'excellente biocompatibilité des ciments de type BIONICEM™ avec l'os des lapins (formation d'un contact direct entre os et ciment), leur rapide remplacement par de l'os néoformé et leur faible réponse inflammatoire.

## 5.5. Bibliographie

- 1 Hwang J.H., Siew C., Robinson P., Gruninger S.E., Chow L.C., Brown W.E., "Functional Evaluation of a New Calcium Phosphate Cement", Journal of Dental Research, 65, 195, Abstr. N°233, 1986.
- 2 Bohner M., Lemaître J., Cordey J., Gogolewski S., Ring T.A., Perren S.M., "Potential use of biodegradable bone cement in bone surgery: holding strength of screws in reinforced osteoporotic bone", Orthopaedic Transactions, 16(2), 401-402, 1992.
- 3 Sugawara A., Chow L.C., Tagaki S., Chohayeb H., "In-vitro Evaluation of the Sealing Ability of a Calcium Phosphate Cement When Used as a Root Canal Sealer-Filler", J. Endodon., 16(4), 162-165, 1990.
- 4 Chohayeb A.A., Chow L.C., Tsaknis P.J., "Evaluation of calcium phosphate as a root canal sealer-filler material", Journal of Endodontics, 13(8), 384-387, 1987.
- 5 Sugawara A., Kusama K., Nishimura S., Nishiyama M., Ohashi M., Moro I., Chow L.C., Tagaki S., "Biocompatibility and Osteoconductivity of Calcium Phosphate Cement", J. Dental Res., 69, 313, Abstr. N°1628, 1990.
- 6 Brown W.E., Chow L.C., "Dental restorative cement pastes", U.S. Patent N°4'518'430, 1985.
- 7 Hanker J.S., Terry B.C., Ambrose W.W., Lupton C.R., "Plaster of Paris as a bioresorbable scaffold in implants for bone repair", U.S. Patent N°4'619'655, 1986.
- 8 Constantz B.R., "In situ calcium phosphate minerals-method and composition", U.S. Patent, N°4'880'610, 1989.
- 9 Mirtchi A.A., Lemaître J., Munting E., "Calcium phosphate cements: study of the b-tricalcium phosphate - dicalcium phosphate - calcite cements", Biomaterials, 11(March), 83-88, 1990.
- 10 Klein C. P. A. T., Driessen A. A., de Groot K., van den Hoof A., "Biodegradation behavior of various calcium phosphate materials in bone tissue", Journal of Biomedical Materials Research, 17, 769-784, 1983.
- 11 Shimazaki K., Mooney V., "Comparative study of porous hydroxyapatite and tricalcium phosphate as bone substitute", Journal of orthopaedic research, 3, 301-310, 1985.
- 12 Siew C., Chow L.C., O'Young A., Ts'sao N.K., Brown W., "Evaluation of the biocompatibility of a new calcium phosphate setting cement" Journal of Dental Research, 63, 200, Abstract 270, 1984.

- 13 Xie L., Monroe E.A., "Calcium phosphate dental cements", Materials Research Society Symposium Proceedings, 179, 25-39, 1991.
- 14 Mirtchi A.A., Lemaître J., Terao N., "Calcium phosphate cements: study of the  $\beta$ -tricalcium phosphate-monocalcium phosphate system", Biomaterials, 10 (september), 475-480, 1989.
- 15 Mirtchi A.A., Lemaître J., Munting E., "Calcium phosphate cements: action of setting regulators on the properties of the  $\beta$ -tricalcium phosphate-monocalcium phosphate cements", Biomaterials, 10 (november), 634-638, 1989.
- 16 Mirtchi A.A., Lemaître J., Munting E., "Microstructure and strength development in calcium phosphate biocements", Advanced Materials and Processes, 2, 797-802, 1990.
- 17 Driessens F. C. M., Verbeeck R. M. H., "Relation between physico-chemical solubility and biodegradability of calcium phosphates", Advances in biomaterials, 8, 105-111, 1988.
- 18 Munting E., Mirtchi A.A., Lemaître J., "Bone repair of defects filled with a phosphocalcic hydraulic cement: an in vivo study", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 4, 337-344, 1993.
- 19 Montgomery D.C., "Design and analysis of experiments", John Wiley & Sons, third Edition, 1991.
- 20 Winter M., Griss P., de Groot K., Tagai H., Heimke G., van Dijk H. J. A., Sawai K., "Comparative histocompatibility testing of seven calcium phosphate ceramics", Biomaterials, 2, 159-161, 1981.
- 21 Klein C. P. A. T., Driessen A. A., de Groot K., van den Hoof A., "Biodegradation behavior of various calcium phosphate materials in bone tissue", Journal of Biomedical Materials Research, 17, 769-784, 1983.
- 22 Klein C. P. A. T., de Groot K., Driessen A. A., van der Lubbe H. B. M., "Interaction of biodegradable  $\beta$ -whitlockite ceramics with bone tissue: an in vivo study", Biomaterials, 6, 189-192, 1985.
- 23 Rahn B. A., Neff J., Leutenegger A., Mathys R., Perren S. M., "Integration of synthetic apatite of various pore size and density in bone", pp 21-26, "Biological and biomechanical performance of biomaterials", edited by P. Christel, A. Meunier et A. J. C. Lee, Elsevier, Amsterdam, 1986.
- 24 Osborn J.F., Newesely H., "The material science of calcium phosphate ceramics", Biomaterials, 1(April), 108-111, 1980.
- 25 Gerhart T.N., Miller R.L., Kleshinski J., Hayes W.C., "In vitro characterization and biomechanical optimization of a biodegradable particulate composite bone cement", Journal of Biomedical Materials Research, 22, 1071-1082, 1988.



## Chapitre 6

## Conclusions

## 6.1. Récapitulatif

Les résultats présentés dans cette thèse montrent que de nombreux facteurs influencent les propriétés physico-chimiques des ciments, dont, en particulier, le temps de prise et la résistance en traction. Cependant, ces facteurs n'ont qu'un nombre limité de modes d'action possibles. Ainsi, le temps de prise ne peut varier que si la vitesse de dissolution de la poudre de  $\beta$ -TCP, la vitesse de germination et de croissance des cristaux de DCPD ou le volume des vides interparticulaires sont modifiés. La résistance en traction, quant à elle, ne peut dépendre que de la fraction massique de phase liante, de la porosité ou de la microstructure. Les tableaux 6.1 et 6.2 récapitulent les effets des principaux facteurs étudiés dans cette thèse sur les ciments de type  $\beta$ -TCP -  $H_3PO_4$  -  $H_2O$  en précisant leurs modes d'action.

**Tableau 6.1:** Influences des principaux facteurs étudiés dans cette thèse sur le temps de prise des ciments de type  $\beta$ -TCP -  $H_3PO_4$  -  $H_2O$ . Une augmentation est dénotée par "+ +", une diminution par "- -" et une invariance par "o". Les faibles effets sont notés par "+" ou "-", tandis que les effets incertains sont marqués entre parenthèses.

Augmentation...		Durée de dissolution de TCP	Durée de germination/croissance de DCPD	Vides interparticules	Temps de prise
...du volume de liquide de gâchage		( - - )	+ +	+ +	+ +
...de la concentration en $H_3PO_4$	défaut.	- -	- -	o	- -
	excès.	- -	- -	o	- -
...de la surface spécifique de $\beta$ -TCP		- -	( - )	o	- -
...de la concentration en ions sulfate	< 0.1 M	-	+ +	o	+ +
	> 0.1 M	-	- -	o	- -
...de la concentration en ions pyrophosphate		+	+ +	o	+ +
...de la concentration en ions citrate		+	+ +	o	+ +
...de la fraction massique de $\alpha$ -TCP		- -	- -	-	- -

Les ions sulfate, pyrophosphate et citrate retardent la prise des ciments dans l'ordre d'efficacité suivant: sulfate < citrate < pyrophosphate.



Ces trois ions inhibent la croissance cristalline de DCPD dans le même ordre. Ces résultats suggèrent donc que tous les ions inhibant la croissance de DCPD sont des retardateurs potentiels de la prise de nos ciments.

Le domaine d'action des ions sulfate est limité à des concentrations comprises entre 0 et 0.1 M, car, au-delà, ces ions précipitent sous forme de CSD. Comme les structures de CSD et de DCPD sont quasiment identiques, la présence de cristaux de CSD accélère la prise des ciments en agissant comme germes des cristaux de DCPD. Ce phénomène entraîne une diminution du temps de prise et un affinage de la microstructure, ce qui améliore la résistance en traction.

**Tableau 6.2:** Influences des principaux facteurs étudiés dans cette thèse sur la résistance en traction des ciments de type  $\beta$ -TCP -  $H_3PO_4$  -  $H_2O$ . Une augmentation est dénotée par "+ +", une diminution par "- -" et une invariance par "o". Les faibles effets sont notés par "+" ou "-", tandis que les effets incertains sont marqués entre parenthèses.

Augmentation...		Fraction volumique solide (= 1 - porosité)	Volume de phase liante	Affinage de la microstructure	Résistance en traction
...du volume de liquide de gâchage		--	++	--	--
...de la concentration en $H_3PO_4$	défaut.	++	++	++	++
	excès.	--	o	++	--
...de la surface spécifique de $\beta$ -TCP		o	o	++	++
...de la concentration en ions sulfate	< 0.1 M	++	++	o	o
	> 0.1 M	++	++	++	++
...de la concentration en ions pyrophosphate		o	o	o	(o)
...de la concentration en ions citrate		o	o	(+)	(o)
...de la fraction massique de $\alpha$ -TCP		o	o	++	(o)

Une attention particulière doit être portée à la stoechiométrie des réactifs, à savoir le  $\beta$ -TCP et le l'acide phosphorique. Les résultats montrent en effet que lorsque la poudre de  $\beta$ -TCP est en défaut, les cristaux de DCPD recristallisent en DCP ce qui amoindrit considérablement la résistance.

Une modification de la microstructure est également observée lorsque la surface spécifique de la poudre de  $\beta$ -TCP varie. Plus cette valeur augmente, plus la microstructure s'affine. Cet effet s'accompagne par une augmentation de la résistance en traction et une diminution du temps de prise du ciment. Dans nos essais, le quintuplement de la surface spécifique a réduit le temps de prise par un facteur 3 et doublé la résistance. Ces résultats mettent en évidence l'effet considérable que la granulométrie de la poudre de  $\beta$ -TCP a sur les propriétés physico-chimiques des ciments.

Les résultats présentés dans les tableaux 6.1 et 6.2 ont été obtenus sur des ciments de type  $\beta$ -TCP -  $H_3PO_4$  -  $H_2O$ . Cependant, divers essais nous ont

montré qu'ils sont qualitativement généralisables aux ciments de type  $\beta$ -TCP - MCPM -  $H_2O$ . Par contre, quantitativement, de petites variations interviennent. Ainsi, à composition égale, il est préférable d'utiliser de l'acide phosphorique et du CSH plutôt que du MCPM et de l'acide sulfurique, car cela allonge le temps de prise et augmente la résistance en traction. Par contre, si une grande viscosité de la pâte de ciment est exigée par l'application envisagée, il est préférable d'utiliser les réactifs sous forme solide (CSH et MCPM). Dans cette perspective, il est également souhaitable de jouer sur la granulométrie de la poudre de  $\beta$ -TCP.

La comparaison des essais *in vitro* et *in vivo* montrent que les résultats *in vivo* ne peuvent pas être anticipés par des essais *in vitro*. Malgré cela, les résultats des essais *in vivo* sont extrêmement positifs, puisqu'ils mettent en évidence la grande biocompatibilité, résorbabilité et ostéoconductivité de nos ciments. Plus en détails, ces essais montrent qu'en moins d'un mois, nos ciments forment un contact direct avec l'os, et qu'en moins de 4 mois, le ciment est entièrement résorbé et remplacé par de nouvelles travées osseuses (à l'exception toutefois des granulés de  $\beta$ -TCP dense utilisés comme charge).

## 6.2. Conclusions générales

En conclusion, nos résultats montrent que les propriétés physico-chimiques des ciments sont intimement liées entre elles (v. fig. 6.1). Ainsi, la résistance en traction des ciments dépend de leur proportion de phase liante, de leur porosité et de leur microstructure, ces trois propriétés dépendant elles-mêmes de la quantité de phosphate acide ( $H_3PO_4$  ou MCPM), du volume de liquide de gâchage, de la granulométrie de la poudre de  $\beta$ -TCP et de la présence d'additifs. Ces quatre derniers facteurs sont responsables des variations du temps de prise, variations qui sont généralement opposées à celles de la résistance en traction (comparer les tableaux 6.1 et 6.2). Il est donc difficile d'augmenter à la fois le temps de prise et la résistance en traction. Néanmoins, nos résultats montrent qu'en choisissant judicieusement la granulométrie de la poudre de  $\beta$ -TCP et la composition du ciment, il est possible d'accroître ces deux propriétés de manière importante. Ainsi, un essai a montré (v. annexe 7.3) qu'à temps de prise égal, le changement de la poudre de  $\beta$ -TCP pouvait provoquer une augmentation de la résistance de 40%. Dans un autre essai effectué avec une poudre de  $\beta$ -TCP donnée, il a été possible de, simultanément, quintupler le temps de prise et augmenter la résistance en traction de 60%. Il est certainement possible d'améliorer encore notablement ces effets en jouant notamment sur la granulométrie de la poudre de  $\beta$ -TCP et sur l'utilisation d'additifs. Cependant, ces résultats sont déjà très positifs. De plus, comme les essais *in vivo* indiquent que le ciment est biocompatible, résorbable et ostéoconducteur, un grand pas a été franchi vers l'utilisation clinique et le développement commercial de ces ciments.

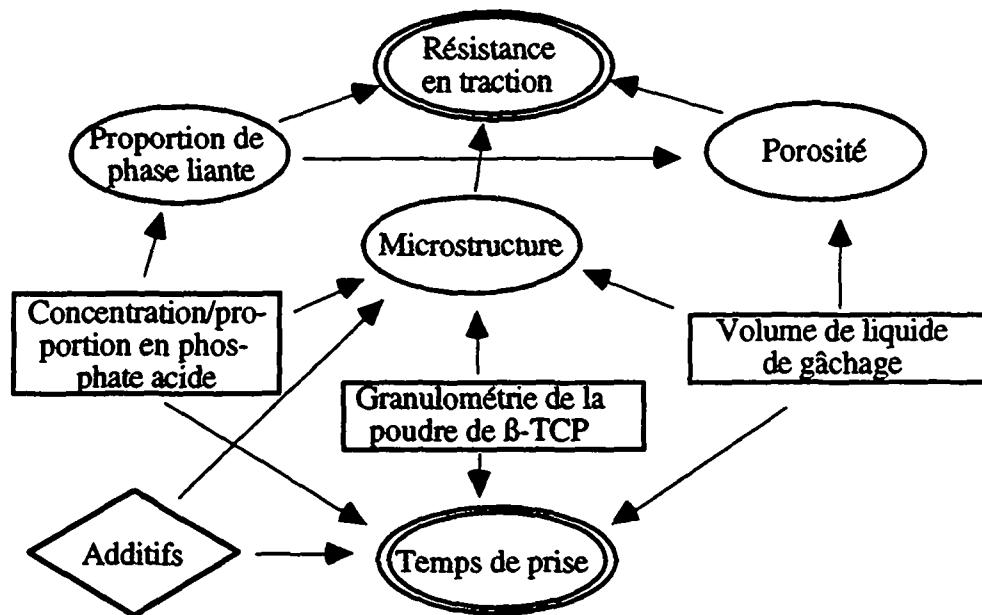


Figure 6.1: Organigramme de l'effet de la composition des ciments sur leurs propriétés physico-chimiques. Les flèches indiquent sur quelles propriétés les divers facteurs agissent.

### 6.3. Perspectives d'avenir

Le moyen le plus efficace pour augmenter la résistance en traction des ciments est de diminuer leur porosité. Cet objectif peut être atteint en ajoutant une charge au ciment (ajout de particules denses de relativement grande taille par analogie aux granulats du béton) ou en diminuant le volume de liquide de gâchage. La première solution semble donner des résultats encourageants<sup>1</sup>, mais nécessite d'autres essais. En particulier, il faudrait étudier l'effet de la morphologie des particules (arrondie ou anguleuse), de leur granulométrie et de leur composition ( $\beta$ -TCP, HAP ou ciment dense). La deuxième solution, à savoir la diminution du volume de liquide de gâchage, provoque malheureusement une diminution du temps de prise. Pour palier à cela, des retardateurs de prise sont ajoutés. Cette technique pose deux problèmes: (1) le volume de liquide de gâchage ne peut pas être diminué en-dessous de la limite de plasticité, et (2) l'action des retardateurs de prise n'a été étudiée que sur un domaine restreint.

Le premier problème peut être atténué en modifiant la granulométrie de la poudre de  $\beta$ -TCP de manière à optimiser la viscosité relativement au rapport solide/liquide<sup>2</sup>. Cependant, dans cette perspective, il faut pouvoir contrôler la fabrication de la poudre de  $\beta$ -TCP ce qui n'est malheureusement pas encore le cas. Une technique envisageable serait celle du séchage-atomisation.

Concernant le deuxième problème, le domaine couvert par nos études sur les retardateurs de prise devrait être étendu aux grandes concentrations en additifs, et aux effets de leurs interactions. L'utilisation de grandes concentrations en additifs soulève la question de leur mode d'ajout. En effet, contrairement par exemple à l'acide sulfurique, l'ajout de citrate de sodium ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) ne contribue pas à l'augmentation de la fraction de phase liante. De ce fait, cet additif joue un rôle passif (ou même négatif) vis-à-vis de la résistance. Un moyen pour palier à ce problème serait d'incorporer les retardateurs de prise sous forme d'acides (acide citrique, acide

pyrophosphorique). Pour ce qui est des interactions entre additifs, nos essais (annexe 7.3) montrent que les ions sulfate et pyrophosphate interagissent négativement entre eux. Il n'y a donc pas une simple additivité des effets. Une telle additivité ne se produit probablement pas non plus avec les ions sulfate et citrate. En effet, les ions citrates sont des inhibiteurs de la précipitation de CSD<sup>3</sup>. Ils pourraient donc permettre d'étendre le domaine d'action des ions sulfate en repoussant le début de la précipitation de CSD au-delà d'une concentration d'environ 0.1 M (interaction positive).

Les études faites dans cette thèse se sont limitées aux ions sulfate, pyrophosphate et citrate. Elles pourraient être étendues à d'autres ions inhibant la croissance cristalline de phosphates de calcium, en particulier les ions phosphocitrate. Ces ions s'avèrent en effet beaucoup plus efficaces que les ions citrate pour inhiber la croissance cristalline de HAP<sup>4</sup> et de OCP<sup>4,5</sup>.

Nos résultats montrent que suivant le mode d'ajout du phosphate acide (MCPM ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) et des ions sulfate (CSH,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), les propriétés physico-chimiques des ciments varient. En particulier, les études sur l'ajout des ions sulfate révèlent que du point de vue du temps de prise, il faut ajouter ces ions sous forme liquide (chapitre 4), alors que du point de vue de la résistance en traction, il faut les ajouter sous forme de CSH (annexe 7.6). La question se pose donc de savoir si ces deux modes d'incorporation pourraient être combinés pour simultanément allonger le temps de prise et améliorer la résistance en traction.

Un autre moyen d'allonger le temps de prise consiste à remplacer la poudre de  $\beta$ -TCP par une poudre de phosphate de calcium moins réactive, comme par exemple HAP et peut-être TetCP. Des résultats préliminaires obtenus avec HAP sont très prometteurs, tant au niveau du temps de prise que de la résistance. Si les essais ultérieurs concordaient dans ce sens, on pourrait imaginer fabriquer des ciments biphasés formés d'un liant à base de HAP ou de TetCP et d'une charge de  $\beta$ -TCP ou de HAP.

Toutes les études envisagées ci-dessus sont de type phénoménologique. Elles nous permettent d'acquérir une excellente connaissance des phénomènes se produisant lors de la prise de nos ciments, mais elles ne nous permettront pas de prédire leur temps de prise suivant la granulométrie de la poudre de  $\beta$ -TCP, la composition et le volume de la solution de gâchage. Pour cela, des études plus fondamentales sont nécessaires, telles que celles faites dans le chapitre 2. Ces études ne sont cependant pas suffisantes pour prédire le temps de prise des ciments. En effet, il nous faut, par exemple, connaître à quel moment le volume de DCPD ayant précipité est suffisant pour qu'il y ait durcissement (ou percolation, par analogie avec le phénomène de gélification). Il nous faut également savoir si les calculs de solubilité présentés dans le chapitre 2 nous donnent des résultats correspondant à la réalité (lors des calculs, nous avons fait l'hypothèse que l'équation de Debye-Hückel était valable à toutes les concentrations, alors qu'elle n'est valable qu'en-dessous d'une force ionique de 0.2 M). Ces informations ne peuvent être connues qu'en étudiant la cinétique de prise de nos ciments. Ce type de mesures a été effectué dans l'annexe 7.4, mais il n'a pas donné de résultats très concluants. Le problème provenait de la difficulté à déterminer les fractions massiques de DCP, DCPD et  $\beta$ -TCP au cours du temps. Pour éviter cela, il faudrait perfectionner notre méthode d'analyse des spectres de thermogravimétrie en étudiant des mélanges DCP/DCPD de composition connue. Ces mesures pourraient être complétées par une analyse quantitative des spectres de diffraction de rayons x (dans ce cas, il faudrait faire des courbes d'étalonnage).

Du point de vue médical, notre ciment nécessite encore des améliorations. En effet, selon le Dr Ohura, des difficultés apparaissent lorsqu'un ciment trop liquide est injecté dans des cavités où l'écoulement

sanguin est important. Le ciment se mélange au sang et au liquides physiologiques, et ne prend plus. Ce problème est évité si le praticien attend jusqu'à ce que le ciment soit assez visqueux. Outre le temps de prise, notre ciment doit donc être caractérisé par un deuxième temps, que l'on pourrait appeler "temps de préparation". La plage de temps délimitée par ces deux temps correspond alors à la durée dont dispose le praticien pour appliquer le ciment.

Outre ce problème de mise en place, on peut imaginer ajouter des additifs ostéogéniques à nos ciments de manière à accélérer la néoformation osseuse<sup>6</sup>. Cependant, il a été montré que la croissance cristalline de HAP était fortement inhibée par la présence de protéines<sup>7</sup>. De ce fait, avant d'ajouter ces additifs, il faudrait étudier leurs effets sur les propriétés physico-chimiques de nos ciments.

## 6.4. Bibliographie

- 1 Gardette N., Bohner M., Lemaître J., "Influence de divers facteurs sur le temps de prise et la résistance mécanique du ciment Bioncem", Projet d'étudiant du 7<sup>ème</sup> semestre, hiver 1992/1993.
- 2 Sadler L.Y., Sim K.G., "Minimize Solid-Liquid Mixture Viscosity By Optimizing Particle Size Distribution", Chemical Engineering Progress, 87(3), 68-71, 1991.
- 3 Combe E.C., Smith D.C., "The effects of some organic acids and salts on the setting of gypsum plaster. III. Citrates", J. Appl. Chem., 16(march), 73-77, 1966.
- 4 Johnsson M.S.A., Richardson C.F., Sharma V.K., Sallis J.D., Nancollas G.H., "Phosphocitrate and Citrate Effects on Calcium Phosphate Crystal Growth", Journal of Dental Research, 69, 119, Abstr. N°84, 1990.
- 5 Sharma V.K., Johnsson M., Sallis J.D., Nancollas G.H., "Influence of Citrate and Phosphocitrate on the Crystallization of Octocalcium Phosphate", Langmuir, 8, 676-679, 1992.
- 6 Gombotz W., Bouchard L., Pankey S., Hawkins M., Puolakkainen P., "Osteogenic Implants Containing TGF- $\beta_1$ ", Proceed. Intern. Symp. Control. Rel. Bioact. Mater., 20, 150-151, 1993.
- 7 Johnsson M.S.A., Raj P.A., Levine M.J., Reynolds E.C., Nancollas G.H., "Hydroxyapatite Crystallization with Adsorbed Peptides of Histatin and Statherin", Journal of Dental Research, 69, 351, Abstr. N°1943, 1990.

## 7. Annexes

### 7.1. Influence de la température sur la vitesse de dissolution de poudres de $\beta$ -TCP

#### 7.1.1. Introduction

Les essais effectués dans cette annexe ont pour but de déterminer une ou plusieurs énergies d'activation de la réaction de dissolution de  $\beta$ -TCP permettant de dire si la réaction est limitée par un mécanisme diffusionnel ou un mécanisme réactionnel à la surface des particules de  $\beta$ -TCP. Dans cette perspective, l'influence de la température sur la vitesse de dissolution de  $\beta$ -TCP a été étudiée.

#### 7.1.2. Partie expérimentale

Les essais sont faits dans des conditions identiques à celles présentées dans le chapitre 2. La poudre de  $\beta$ -TCP utilisée correspond à la poudre broyée 60 minutes. Les mesures sont échelonnées entre 10°C et 40°C. Leurs conditions sont résumées ci-dessous:

Force ionique:	ajustée à 0.1 M à l'aide de $\text{NaNO}_3$
pH de la solution:	4.20
Masse de $\beta$ -TCP:	0.4 g
Vitesse d'agitation:	200 RPM
Mélange aux ultrasons:	30 secondes
Volume de méthanol:	4 ml

Le pH de la solution de dissolution est maintenu constant en ajoutant une solution d'acide nitrique 0.2 M.

#### 7.1.3. Résultats et discussion

La vitesse initiale de dissolution de  $\beta$ -TCP est accélérée par l'augmentation de la température (v. fig. 7.1.1). Cette augmentation peut être interprétée à l'aide d'une loi de type Arrhénius:

$$j_0 = k \exp(-\Delta E_{\text{act}}/RT) \quad (7.1.1)$$

où  $j_0$  est la vitesse de dissolution initiale à une température  $T$ ,  $k$  est une constante,  $\Delta E_{\text{act}}$  est l'énergie d'activation de la réaction de dissolution et  $R$  est la constante des gaz parfaits. Cette équation peut également s'écrire:

$$\ln(j_0) = \ln(k) - \Delta E_{\text{act}}/RT \quad (7.1.2)$$

Cette courbe est représentée sur la figure 7.1.2. La pente de la droite est égale à  $\Delta E_{\text{act}}/R$ . L'énergie d'activation vaut donc:

$$\Delta E_{\text{act}} = 3.87 \text{ Kcal/mole}$$

Cette valeur est relativement faible. Une valeur inférieure à 5 Kcal/mole est généralement considérée comme synonyme d'une réaction contrôlée par la diffusion.

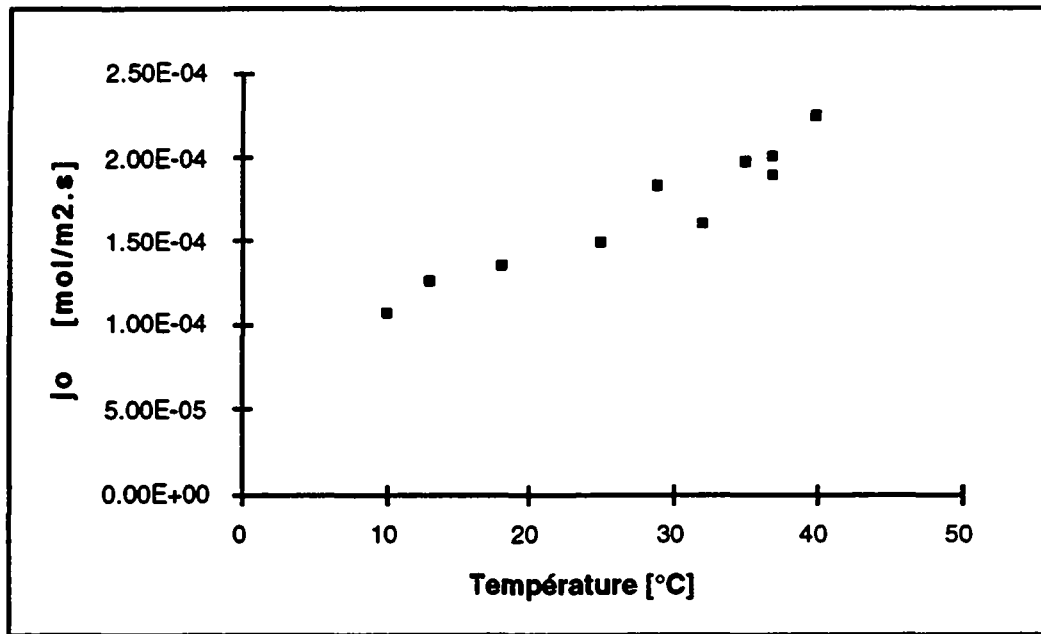


Figure 7.1.1: Effet de la température sur la vitesse de dissolution initiale de  $\beta$ -TCP.

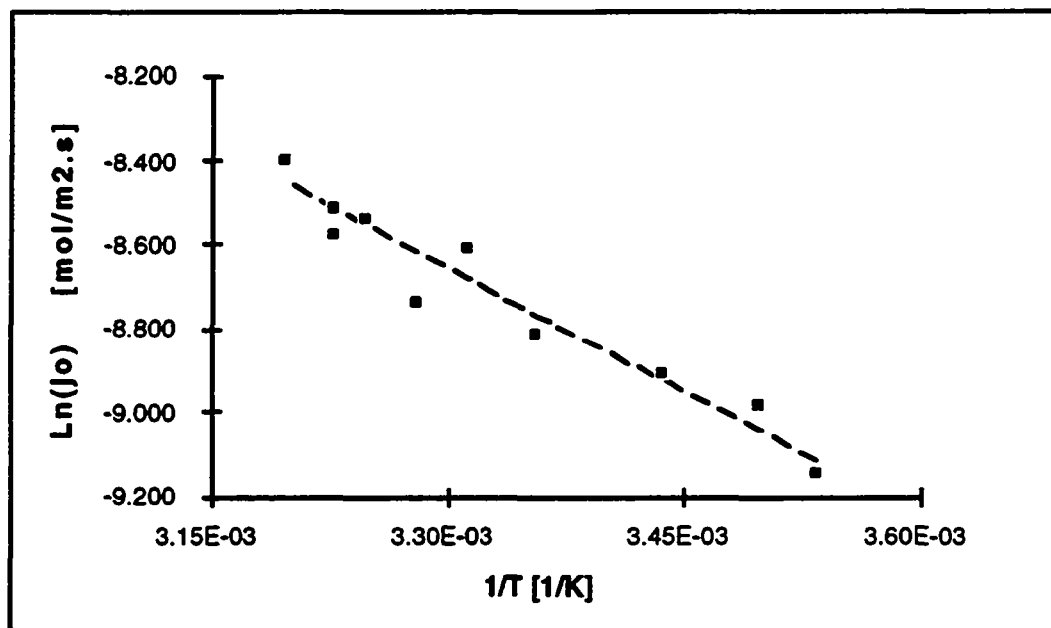


Figure 7.1.2: Application de l'équation d'Arrhénius aux mesures de dissolution de  $\beta$ -TCP. Droite de régression:  $\log(j_0) = -2.229 - 1948/T$ ;  $r^2 = 0.9393$ .

#### 7.1.4. Conclusion

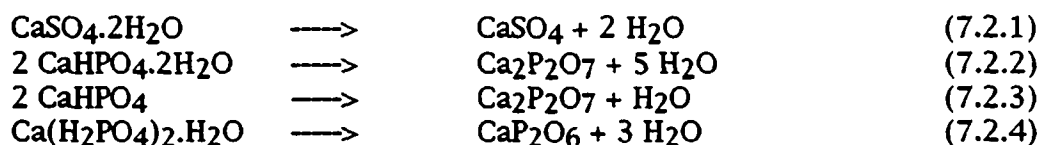
L'énergie d'activation de la réaction de dissolution de  $\beta$ -TCP est de 3.87 Kcal/mol. Cette faible valeur suggère que la réaction de dissolution de  $\beta$ -TCP est limitée par un phénomène diffusionnel.



## 7.2. Calcul du taux de conversion de ciments préparés à partir de mélanges $\beta$ -TCP - $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ et $\beta$ -TCP - MCPM - CSH - $\text{H}_2\text{O}$ .

### 7.2.1. Introduction

La composition de ciments durcis préparés à partir de mélanges  $\beta$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\beta$ -TCP - MCPM - CSH -  $\text{H}_2\text{O}$  est calculée à partir de la perte d'eau d'hydratation des ciments ( $\Delta m^e$ ). Cette perte provient de la décomposition du sulfate de calcium dihydraté (CSD;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en sulfate de calcium anhydre (CS;  $\text{CaSO}_4$ ; v. équ. 7.2.1), du DCPD ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et DCP ( $\text{CaHPO}_4$ ) en pyrophosphate de calcium (CPP;  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; v. équ. 7.2.2 et 7.2.3) et du MCPM ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) en métaphosphate de calcium ( $\text{CaP}_2\text{O}_6$ ; v. équ. 7.2.4)<sup>1</sup>.



La composition des ciments est caractérisée par trois taux de conversion:  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Les fractions massiques de MCPM et de  $\beta$ -TCP ayant réagis pendant la prise sont définies par les taux  $x$  et  $y$ . Lorsque tout le  $\beta$ -TCP est consommé, c'est-à-dire que le réactif acide est en excès, le DCPD recristallise en DCP. Le taux de conversion  $z$  équivaut alors à la fraction de DCPD ayant recristallisé en DCP. Le calcul de ces taux de conversion est présenté ci-dessous pour les ciments préparés à partir de mélanges  $\beta$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\beta$ -TCP - MCPM - CSH -  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 7.2.2. Ciment $\beta$ -TCP - $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ .

#### 7.2.2.1. Acide phosphorique en défaut par rapport au $\beta$ -TCP

Le calcul du taux de conversion " $y$ " a été séparé en trois étapes. La première correspond à la précipitation de CSD, la seconde à la précipitation de MCPM et la troisième à la précipitation du DCPD. Les deux premières réactions sont supposées complètes, c'est-à-dire qu'à la fin des deux premières étapes, il n'y a plus d'acide sulfurique ou phosphorique en solution. L'échantillon ne contient alors plus que du  $\beta$ -TCP, du MCPM, du CSD et de l'eau.

##### 7.2.2.1.1. Nomenclature:

Grandeurs connues

Masse de $\beta$ -TCP du mélange initial [g]:	$m_{\text{TCP}}^{(0)}$
Volume du liquide de gâchage [ml]:	$V_l$
Concentration en acide phosphorique [M]:	$C_p$
Concentration en acide sulfurique [M]:	$C_s$
Masse de l'échantillon de ciment chauffé à 500°C [mg]:	$m^e$
Perte de masse de l'échantillon [mg]:	$\Delta m^e$
Masse moléculaire du produit " $x$ " [g/mol]:	$M_x$

## Grandeurs non-mesurables

Masse du produit "x" après l'étape "i" [g]:	$m_x^{(i)}$
Perte de masse totale du ciment après gravimétrie [g]:	$\Delta m^c$
Perte de masse due au composé "x" après gravimétrie [g]:	$\Delta m_x^c$

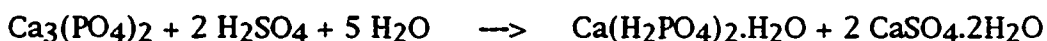
## Valeurs calculées

Proportion de $\beta$ -TCP consommé lors de la prise [g/g]:	y
Proportion de MCPM transformé en DCPD [g/g]:	x

" $\Delta m^c$ " est la perte par gravimétrie des " $m^c$ " grammes de ciment gâché, tandis que " $\Delta m^e$ " est la perte par gravimétrie des " $m^e$ " grammes d'un échantillon de ce ciment.

## 7.2.2.1.2. Première étape

La première étape correspond à la précipitation de CSD selon la réaction (7.2.5):

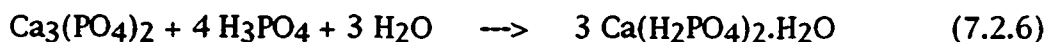


Les masses des différents constituants après la première étape sont:

$$\begin{aligned} m_{\text{TCP}}^{(1)} &= m_{\text{TCP}}^{(0)} - 1/2 C_s V_l M_{\text{TCP}} \\ m_{\text{DCPD}}^{(1)} &= 0 \\ m_{\text{MCPM}}^{(1)} &= 1/2 C_s V_l M_{\text{MCPM}} \\ m_{\text{CSD}}^{(1)} &= C_s V_l M_{\text{CSD}} \end{aligned}$$

## 7.2.2.1.3. Deuxième étape

La deuxième étape correspond à la précipitation de MCPM selon la réaction:

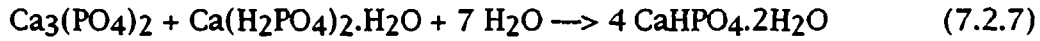


Les masses des différents constituants après la deuxième étape sont:

$$\begin{aligned} m_{\text{TCP}}^{(2)} &= m_{\text{TCP}}^{(1)} - 1/4 C_p V_l M_{\text{TCP}} \\ m_{\text{DCPD}}^{(2)} &= 0 \\ m_{\text{MCPM}}^{(2)} &= m_{\text{MCPM}}^{(1)} + 3/4 C_p V_l M_{\text{MCPM}} \\ m_{\text{CSD}}^{(2)} &= m_{\text{CSD}}^{(1)} \end{aligned}$$

#### 7.2.2.1.4. Troisième étape

La troisième étape correspond à la précipitation de DCPD selon la réaction:



Les masses des différents constituants après la troisième étape sont:

$$m_{\text{TCP}}^{(3)} = m_{\text{TCP}}^{(2)} \times K_{\text{TCP}} m_{\text{MCPM}}^{(2)} \quad (7.2.8)$$

$$m_{\text{DCPD}}^{(3)} = 4 \times K_{\text{DCPD}} m_{\text{MCPM}}^{(2)} \quad (7.2.9)$$

$$m_{\text{MCPM}}^{(3)} = (1 - x) m_{\text{MCPM}}^{(2)} \quad (7.2.10)$$

$$m_{\text{CSD}}^{(3)} = m_{\text{CSD}}^{(2)} \quad (7.2.11)$$

$$m^c = m_{\text{TCP}}^{(3)} + m_{\text{DCPD}}^{(3)} + m_{\text{MCPM}}^{(3)} + m_{\text{CSD}}^{(3)} \quad (7.2.12)$$

Où  $K_{\text{TCP}}$  et  $K_{\text{DCPD}}$  sont des constantes telles que:

$$K_{\text{TCP}} = M_{\text{TCP}}/M_{\text{MCPM}} = 1.2305 \quad K_{\text{DCPD}} = M_{\text{DCPD}}/M_{\text{MCPM}} = 0.6827$$

#### 7.2.2.1.5. Calcul du taux de conversion

Pertes de masse

$$\Delta m_{\text{DCPD}} = \beta m_{\text{DCPD}}^{(3)} \quad (7.2.13)$$

$$\Delta m_{\text{CSD}} = \chi m_{\text{CSD}}^{(3)} \quad (7.2.14)$$

$$\Delta m_{\text{MCPM}} = \delta m_{\text{MCPM}}^{(3)} \quad (7.2.15)$$

$$\Delta m^c = \Delta m_{\text{DCPD}} + \Delta m_{\text{CSD}} + \Delta m_{\text{MCPM}} \quad (7.2.16)$$

$$\Delta m^c/m^c = \Delta m^e/m^e \quad (7.2.17)$$

Où  $\beta$ ,  $\chi$  et  $\delta$  sont des constantes telles que:

$$\beta = \frac{2M_{\text{DCPD}} - M_{\text{CPP}}}{2M_{\text{DCPD}}} = 0.2617$$

$$\chi = \frac{M_{\text{CSD}} - M_{\text{CS}}}{M_{\text{CSD}}} = 0.2093$$

$$\delta = \frac{M_{\text{MCPM}} - M_{\text{CaP}_2\text{O}_6}}{M_{\text{MCPM}}} = 0.2144$$

Les équations (7.2.8) à (7.2.17) permettent de calculer le taux de conversion  $x$  de MCPM en DCPD:

$$x = \frac{[\gamma(m_{\text{TCP}}^{(2)} + m_{\text{CSD}}^{(2)} + m_{\text{MCPM}}^{(2)}) - \chi m_{\text{CSD}}^{(2)} - \delta m_{\text{MCPM}}^{(2)}]}{m_{\text{MCPM}}^{(2)} [4\beta K_{\text{DCPD}} + \gamma(1 + K_{\text{TCP}} - 4K_{\text{DCPD}}) - \delta]} \quad (7.2.18)$$

Où:

$$\gamma = \frac{\Delta m^e}{m^e}$$

Le taux de conversion  $y$ , qui est la proportion de  $\beta$ -TCP attaquée par l'acide phosphorique et l'acide sulfurique lors de la prise, peut être déduit facilement des équations (7.2.8), (7.2.18) et (7.2.19).

$$y = 1 - \frac{m_{\text{TCP}}^{(3)}}{m_{\text{TCP}}^{(0)}} \quad (7.2.19)$$

$$y = 1 - \frac{m_{\text{TCP}}^{(2)}}{m_{\text{TCP}}^{(0)}} + K_{\text{TCP}} \frac{[\gamma(m_{\text{TCP}}^{(2)} + m_{\text{CSD}}^{(2)} + m_{\text{MCPM}}^{(2)}) - \chi m_{\text{CSD}}^{(2)} - \delta m_{\text{MCPM}}^{(2)}]}{m_{\text{TCP}}^{(0)} [4\beta K_{\text{DCPD}} + \gamma(1 + K_{\text{TCP}} - 4K_{\text{DCPD}}) - \delta]}$$

#### 7.2.2.2. Acide phosphorique en excès par rapport au $\beta$ -TCP

Le calcul de la proportion  $z$  de DCP par rapport à la masse totale de DCPD et de DCP se fait en quatre étapes. Les deux premières étapes sont identiques à celles présentées ci-dessus. La troisième étape est caractérisée par la consommation totale de  $\beta$ -TCP ( $y = 100\%$ ) et par la précipitation de DCPD. La quatrième étape voit la précipitation de DCP à partir de DCPD.

##### 7.2.2.2.1. Nomenclature:

(voir également ci-dessus)

Proportion de DCPD transformé en DCP [g/g]:  $z$

##### 7.2.2.2.2. Troisième étape

La troisième étape correspond donc à la précipitation de DCPD selon la réaction:



Les masses des différents constituants après la troisième étape sont:

$$\begin{aligned} m_{\text{TCP}}^{(3)} &= 0 \\ m_{\text{DCPD}}^{(3)} &= 4 L_{\text{DCPD}} m_{\text{TCP}}^{(2)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 m_{MCPM}^{(3)} &= m_{MCPM}^{(2)} - L_{MCPM} \cdot m_{TCP}^{(2)} \\
 m_{CSD}^{(3)} &= m_{CSD}^{(2)} \\
 m_{DCP}^{(3)} &= 0
 \end{aligned}$$

Où  $L_{DCPD}$  et  $L_{MCPM}$  sont des constantes telles que:

$$L_{DCPD} = M_{DCPD}/M_{TCP} = 0.5548 \quad L_{MCPM} = M_{MCPM}/M_{TCP} = 0.8127$$

#### 7.2.2.2.3. Quatrième étape

La quatrième étape correspond à la précipitation de DCP selon la réaction:



Les masses des différents constituants après la quatrième étape sont:

$$m_{TCP}^{(4)} = m_{TCP}^{(3)} = 0$$

$$m_{DCPD}^{(4)} = (1-z) m_{DCPD}^{(3)} \quad (7.2.22)$$

$$m_{MCPM}^{(4)} = m_{MCPM}^{(3)} \quad (7.2.23)$$

$$m_{CSD}^{(4)} = m_{CSD}^{(3)} \quad (7.2.24)$$

$$m_{DCP}^{(4)} = z N_{DCP} m_{DCPD}^{(3)} \quad (7.2.25)$$

$$m^c = m_{DCPD}^{(4)} + m_{MCPM}^{(4)} + m_{CSD}^{(4)} + m_{DCP}^{(4)} \quad (7.2.26)$$

où  $N_{DCP} = M_{DCP}/M_{DCPD} = 0.7906$

#### 7.2.2.2.4. Calcul du taux de conversion

Pertes de masse:

$$\Delta m_{DCP} = \alpha m_{DCP}^{(4)} \quad (7.2.27)$$

$$\Delta m_{DCPD} = \beta m_{DCPD}^{(4)} \quad (7.2.28)$$

$$\Delta m_{CSD} = \chi m_{CSD}^{(4)} \quad (7.2.29)$$

$$\Delta m_{MCPM} = \delta m_{MCPM}^{(4)} \quad (7.2.30)$$

$$\Delta m^c = \Delta m_{DCPD} + \Delta m_{CSD} + \Delta m_{MCPM} + \Delta m_{DCP} \quad (7.2.31)$$

$$\Delta m^c / m^c = \Delta m^e / m^e \quad (7.2.32)$$

$$\text{Où : } \alpha = \frac{2M_{DCP} - M_{CPP}}{2M_{DCP}} = 0.0662$$

Les équations (7.2.22) à (7.2.32) permettent de calculer le taux de conversion  $z$  de DCPD en DCP:

$$z = \frac{m^e(\beta m_{\text{DCPD}}^{(3)} + \chi m_{\text{CSD}}^{(3)} + \delta m_{\text{MCPM}}^{(3)}) - \Delta m^e(m_{\text{DCPD}}^{(3)} + m_{\text{CSD}}^{(3)} + m_{\text{MCPM}}^{(3)})}{m_{\text{DCPD}}^{(3)}[m^e(\beta - \alpha N_{\text{DCP}}) - \Delta m^e(1 - N_{\text{DCP}})]}$$

### 7.2.3. Ciment $\beta$ -TCP - MCPM - CSH - H<sub>2</sub>O

Les calculs présentés dans la section 7.2.2 sont valables dans leur quasi-totalité pour les ciments  $\beta$ -TCP - MCPM - CSH - H<sub>2</sub>O. Cependant, quelques corrections doivent être faites, car les étapes 1 et 2 n'existent pas. Ces corrections sont:

$$m_{\text{TCP}}^{(2)} = m_{\text{TCP}}^{(0)}$$

$$m_{\text{DCPD}}^{(2)} = 0$$

$$m_{\text{MCPM}}^{(2)} = m_{\text{MCPM}}^{(0)}$$

$$m_{\text{CSD}}^{(2)} = m_{\text{CSH}}^{(0)} M_{\text{CSD}}/M_{\text{CSH}}$$

où  $m_{\text{TCP}}^{(0)}$ ,  $m_{\text{MCPM}}^{(0)}$ , et  $m_{\text{CSH}}^{(0)}$  sont les masses initiales de  $\beta$ -TCP, MCPM et CSH.

### 7.2.4. Bibliographie

- 1 Bénard J., "Combinaisons avec le phosphore" in "Nouveau Traité de Chimie Minérale. Le Calcium". P. Pascal ed., Masson, Paris, Vol IV, 455-488, 1958.

### 7.3. Augmentation des propriétés physico-chimiques des ciments à base de mélanges



#### 7.3.1. Introduction

Les études faites dans le chapitre 3 montrent qu'à composition constante, les ciments à base de mélanges  $\beta\text{-TCP} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  deviennent plus résistants lorsque la surface spécifique de la poudre de  $\beta\text{-TCP}$  augmente. Cependant, cette augmentation de la surface spécifique accroît la réactivité de la poudre de  $\beta\text{-TCP}$ , ce qui diminue le temps de prise. Or, dans ce travail de thèse, nous essayons de déterminer des conditions permettant de maximiser simultanément le temps de prise et la résistance en traction. De ce fait, la question s'est posée de savoir si le résultat obtenu à volume de liquide de gâchage constant était toujours valable à temps de prise constant. Dans cette perspective, le volume de liquide de gâchage utilisé pour deux poudres calcinées dans deux conditions différentes a été ajusté de manière à obtenir un temps de prise identique. La concentration des liquides de gâchage a également été variée afin d'obtenir la même composition finale. Nous avons alors comparé la résistance en traction des deux ciments.

Une fois que la meilleure poudre a été déterminée, nous avons tenté d'obtenir la plus grande résistance en traction avec un temps de prise fixé à 5 minutes (ce temps correspond aux exigences des praticiens). Pour cela, deux additifs ont été utilisés: les ions sulfate et les ions pyrophosphate. Comme observé dans le chapitre 4, ces ions allongent considérablement le temps de prise des ciments. De plus, les ions sulfate doublent la résistance en traction au-delà d'une concentration en acide sulfurique de 0.1 M.

#### 7.3.2. Partie expérimentale

##### Réactifs

Les solutions de pyrophosphate de sodium ont été préparées à partir de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (Fluka; art. 71920, lot 30787/1 592).

Les deux poudres de  $\beta\text{-TCP}$  ont été préparées à partir d'hydroxyapatite déficiente (Dap Merck; art. 2143, lot 917k11261443). Deux lots de 100 g ont été précalcinés à 900°C sous air pendant 1 heure (montée: 600°C/h; refroidissement: 300°C/h jusqu'à 800°C puis refroidissement naturel). Le premier lot de poudre est dénoté TCP16.1, et correspond à la première poudre de  $\beta\text{-TCP}$ . Le deuxième lot de poudre a été fritté à 1150°C pendant 24 heures (montée: 600°C/h; refroidissement: 300°C/h jusqu'à 800°C puis refroidissement naturel). La poudre ainsi obtenue a alors été broyée à la main dans un mortier jusqu'à ce que tout passe au tamis 1 mm. Puis, cette poudre a été broyée pendant 1 heure dans du 2-propanol à l'aide d'un broyeur à pilon Fritsch "Pulverisette" (lots de 50 g, 100 ml de 2-propanol par lot). Après séchage, la poudre a été recuite sous air à 900°C pendant 1 heure. Finalement, la poudre a été homogénéisée au mélangeur Turbula pendant 30 minutes, à 42 RPM, et avec 5 billes d'alumine (18 g). Cette poudre est dénommée TCP16.2.

##### Composition des ciments

Les ciments ont été préparés à partir de mélanges  $\beta\text{-TCP} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ . La concentration en acide totale a été ajustée de telle



manière que *grosso modo* tout le  $\beta$ -TCP soit consommé. Le détail des concentrations est donné dans le tableau 7.3.1.

### Préparation des ciments

La poudre de  $\beta$ -TCP a été mélangée pendant 30 secondes avec le liquide de gâchage. Puis, la pâte de ciment a été mise en place dans une seringue et le temps de prise mesuré. Après durcissement, l'échantillon a été placé dans une barquette remplie de 2 ml d'eau déminéralisée et laissé vieillir pendant 24 heures.

### Caractérisations

Outre les mesures de temps de prise, des mesures de porosité et de résistance en traction ont été effectuées. Les mesures de temps de prise sont effectuées toutes les 15 secondes.

### Expériences effectuées

La composition des échantillons préparés et étudiés dans cette série d'expériences est donnée dans le tableau 7.3.1 ci-dessous. Les quantités données dans ce tableau correspondent à des ciments préparés à partir 1.5 g de  $\beta$ -TCP.

**Tableau 7.3.1:** Récapitulatif des échantillons préparés dans cette annexe 7.3. 5 échantillons par composition.

	$\beta$ -TCP calcinée à:	Volume de liquide de gâchage	[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	Quantité d'acide totale	[Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]
1	900°C	1.5 ml	3.03 M	0.2 M	4.84 mmoles	0.1 M
2	1150°C	1.2 ml	3.83 M	0.2 M	4.84 mmoles	0.1 M
3	1150°C	1.2 ml	3.50 M	-	4.20 mmoles	-
4	1150°C	1.2 ml	3.63 M	0.2 M	4.60 mmoles	-
5	1150°C	1.2 ml	3.63 M	0.2 M	4.60 mmoles	0.1 M
6	1150°C	1.2 ml	3.50 M	-	4.20 mmoles	0.1 M

### 7.3.3. Résultats et discussion

Le tableau 7.3.2 donne les temps de prise et les résistances en traction mesurées pour les différents ciments testés. L'intervalle de confiance donné pour les mesures est situé à 95% autour de la moyenne.

**Tableau 7.3.2:** Récapitulatif des résultats obtenus pour les différents ciments. Moyennes du temps de prise et de la résistance en traction.

	$\beta$ -TCP calcinée à:	Volume de liquide de gâchage	Temps de prise [s]	Résistance en traction [MPa]
1	900°C	1.5 ml	315" ( $\pm 22''$ )	2.40 ( $\pm 0.24$ )
2	1150°C	1.2 ml	282" ( $\pm 7''$ )	3.36 ( $\pm 1.29$ )
3	1150°C	1.2 ml	< 60" -	2.32 ( $\pm 0.63$ )
4	1150°C	1.2 ml	120" ( $\pm 0''$ )	6.31 ( $\pm 0.60$ )
5	1150°C	1.2 ml	300" ( $\pm 12''$ )	3.76 ( $\pm 0.88$ )
6	1150°C	1.2 ml	850" ( $\pm 120''$ )	0.80 ( $\pm 0.09$ )

Ces résultats montrent qu'à temps de prise équivalent, la résistance en traction des ciments augmente lorsque la température de calcination de  $\beta$ -TCP augmente, c'est à dire lorsque la surface spécifique de la poudre de  $\beta$ -TCP diminue (comparer les échantillons des séries 1, 2 et 5). L'ajout d'une concentration de 0.2 M en acide sulfurique à la solution de gâchage double le temps de prise et triple la résistance en traction (comparer les échantillons des séries 3 et 4). L'addition d'une solution 0.1 M en pyrophosphate de sodium permet d'augmenter le temps de prise de 150%, mais par contre réduit la résistance en traction de moitié (comparer les échantillons des séries 4 et 5). Malgré cela, l'addition de ions sulfate et pyrophosphate au ciment de base permet d'augmenter non seulement le temps de prise, mais aussi la résistance en traction. Ces deux ions permettent donc de contrôler ces deux propriétés.

La comparaison des séries 4, 5 et 6 montre que les effets des ions sulfate et pyrophosphate ne sont pas additifs. Le temps de prise de la série 6 diminue lorsqu'on lui ajoute des ions sulfate (série 5). Ces résultats montrent qu'il est important de faire une étude sur les interactions entre ces deux ions de manière à pouvoir optimiser leurs effets.

## 7.4. Etude de la cinétique de prise de ciments composés de mélanges $\beta$ -TCP - $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$

### 7.4.1. Introduction

Les résultats du chapitre 4 ont mis en évidence que les ions sulfate retardent la prise de ciments  $\beta$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$ . Dans le chapitre 2, nous avons tenté de comprendre cet effet en décomposant la réaction de prise en deux réactions distinctes, à savoir la dissolution de  $\beta$ -TCP et la précipitation de DCPD, et en étudiant leur cinétique. Ces études suggèrent que l'effet des ions sulfate provient de l'inhibition de la croissance cristalline de DCPD. Cependant, ces études ont été faites à pH constant, et sont basées sur des calculs impliquant des constantes d'équilibre, alors que la prise des ciments est une réaction hors équilibre qui se produit à pH variable. De ce fait, pour être plus proche de la réalité, nous avons tenté d'étudier la réaction de prise des ciments *in situ*. Pour cela, nous avons arrêté la prise d'un ciment après différentes durées de réaction en ajoutant du 2-propanol. Comme les phosphates de calcium sont insolubles dans les alcools, tout précipite. Un tel procédé a été utilisé par Fulmer et al.<sup>1</sup> et Lerner et al.<sup>2</sup>. Les premiers auteurs ont arrêté la prise de ciments TetCP - MCPM -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  en leur ajoutant de l'acétone, tandis que les seconds ont accéléré la précipitation de HAP en ajoutant de l'éthanol à une solution sursaturée en HAP.

### 7.4.2. Partie expérimentale

#### Matériaux

$\beta$ -TCP préparé à partir de phosphate dicalcique anhydre (DCP;  $\text{CaHPO}_4$  Merck; art. 2144, N°535K973044; 67.7 g), et d'hydroxyapatite (HAP;  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  Bioland; Toulouse, France; 250 g). La poudre a été tout d'abord mélangée dans un mélangeur Turbula (type T2C) avec 10 billes d'alumine de 4 g chacune, à une vitesse de 42 RPM et pendant 30 minutes. Le mélange a ensuite été calciné à 1150°C pendant 4 heures sous azote. Une fois refroidi, le corps partiellement fritté a été broyé jusqu'à ce que tout passe au tamis de 250  $\mu\text{m}$ . Enfin, la poudre a été homogénéisée par mélange au Turbula pendant 30 minutes à 42 RPM.

#### Préparation des échantillons

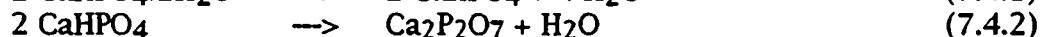
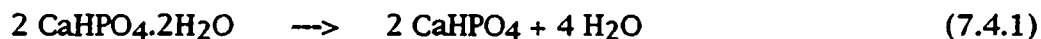
1 g de la poudre de  $\beta$ -TCP est mélangé pendant un temps  $t$  avec 1 ml d'une solution d'acide phosphorique (2 M) et d'acide sulfurique (0 ou 0.1 M). La prise est alors arrêtée en ajoutant environ 5 ml de 2-propanol sur la pâte de ciment et en mélangeant le tout (broyage si nécessaire). Le sol obtenu est ensuite filtré au papier 0.45  $\mu\text{m}$  et laissé à sécher à l'air jusqu'à poids constant. Le précipité est analysé par thermogravimétrie et diffraction de rayons x. Le temps  $t$  varie entre 20" et 960". Il y a un ou deux échantillons par durée de réaction.

#### Mesure de diffraction de rayons x

Toutes les mesures de diffraction de rayons x ont été effectuées avec un diffractomètre Siemens Kristalloflex 805, en utilisant la radiation  $\text{K}\alpha$  du cuivre filtrée par du nickel, et à une vitesse angulaire (2 theta) de 0.01 rad/s (4 secondes par pas de 0.04 degrés).

### Analyse thermogravimétriques

Les mesures ont été faites à l'aide d'une thermobalance Mettler TG50 sous un débit d'air sec de 200 ml/min. 10 mg de poudre sont chauffés dans des creusets en alumine à une vitesse de 10°C/min jusqu'à une température de 500°C. Les réactions de décomposition sont:



Sur les thermogrammes, il est difficile de séparer les deux réactions ci-dessus (voir fig. 7.4.1 et 7.4.2). L'expérience a montré que les résultats sont les plus cohérents entre eux et avec les courbes de TGA de poudres de DCPD et DCP purs en supposant que la perte de masse jusqu'à 250°C est due à la réaction (7.4.1), et entre 250°C et 500°C à la réaction (7.4.2). Les thermogrammes ont donc été analysés avec ces hypothèses.

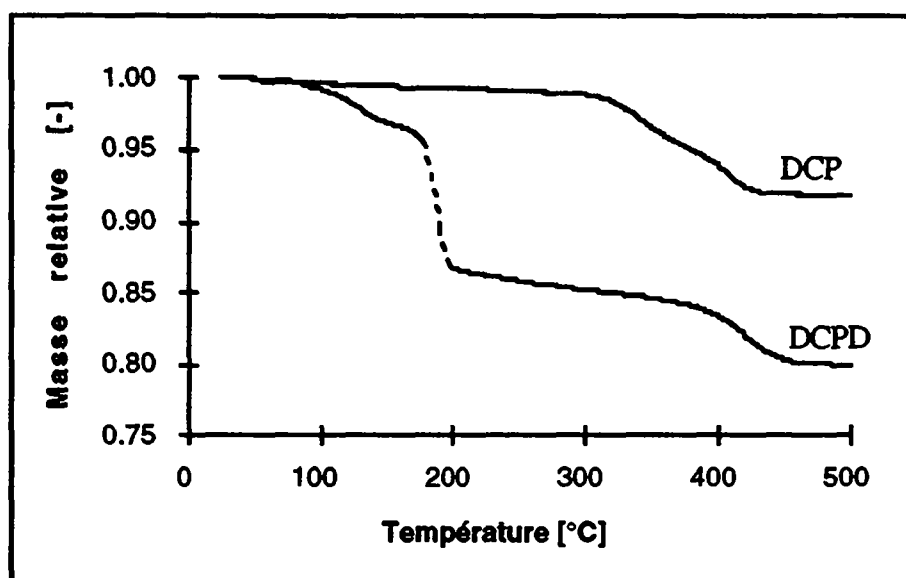
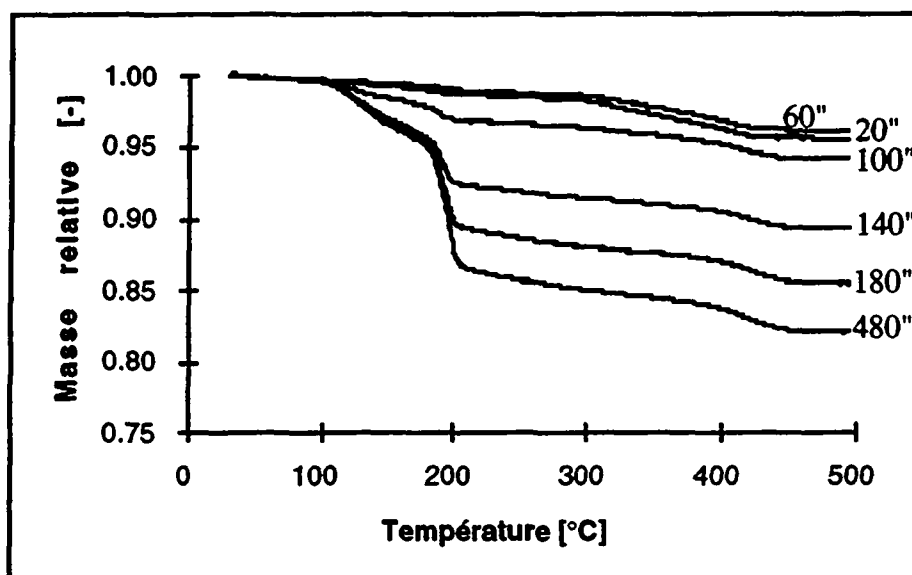


Figure 7.4.1: Evolution de la masse de poudres de DCP et DCPD Merck au cours d'une thermogravimétrie.



**Figure 7.4.2:** Evolution de la masse de ciments lors de thermogravimétries: effet de la durée de réaction de prise. Composition des ciments: 1.0 g de  $\beta$ -TCP + 1.0 ml d'une solution d'acide phosphorique 2 M et d'acide sulfurique 0 ou 0.1 M.

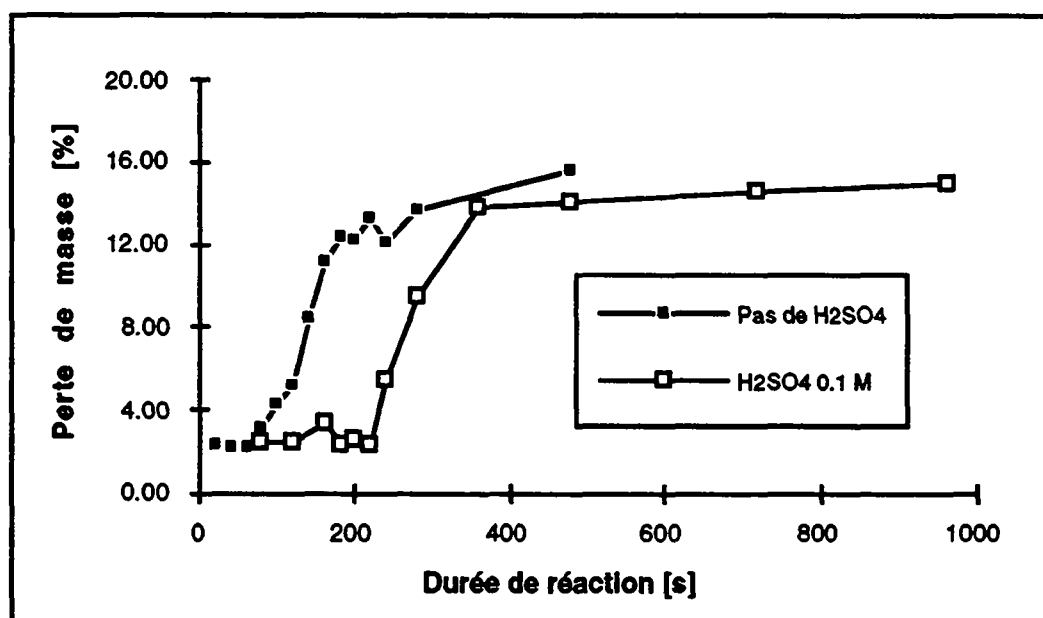
### 7.4.3. Résultats et discussion

L'évolution de la perte de masse gravimétrique est représentée en fonction de la durée de réaction sur la figure 7.4.3. Après une période stationnaire, la perte de masse augmente au cours du temps. Les analyses de diffraction de rayons x (fig. 7.4.4) montrent que la période initiale est caractérisée par la présence de DCP, et que l'augmentation de la perte de masse totale est due à la précipitation de DCPD. Ceci est confirmé par les analyses thermogravimétriques (v. fig. 7.4.5). Ces analyses indiquent que 30 à 35% de la poudre de  $\beta$ -TCP est déjà consommée avant l'apparition de DCPD. Or, dans le chapitre 2, les calculs de solubilité montrent qu'à l'équilibre entre 1 g de poudre de  $\beta$ -TCP et 1 ml d'une solution d'acide phosphorique 2 M, seuls 15% de la poudre de  $\beta$ -TCP sont dissous. L'écart est donc très grand et provient probablement des difficultés d'analyser les thermogrammes. De plus, il est possible qu'un composé amorphe, invisible par diffraction de rayons x, ait précipité, biaisant ainsi les analyses.

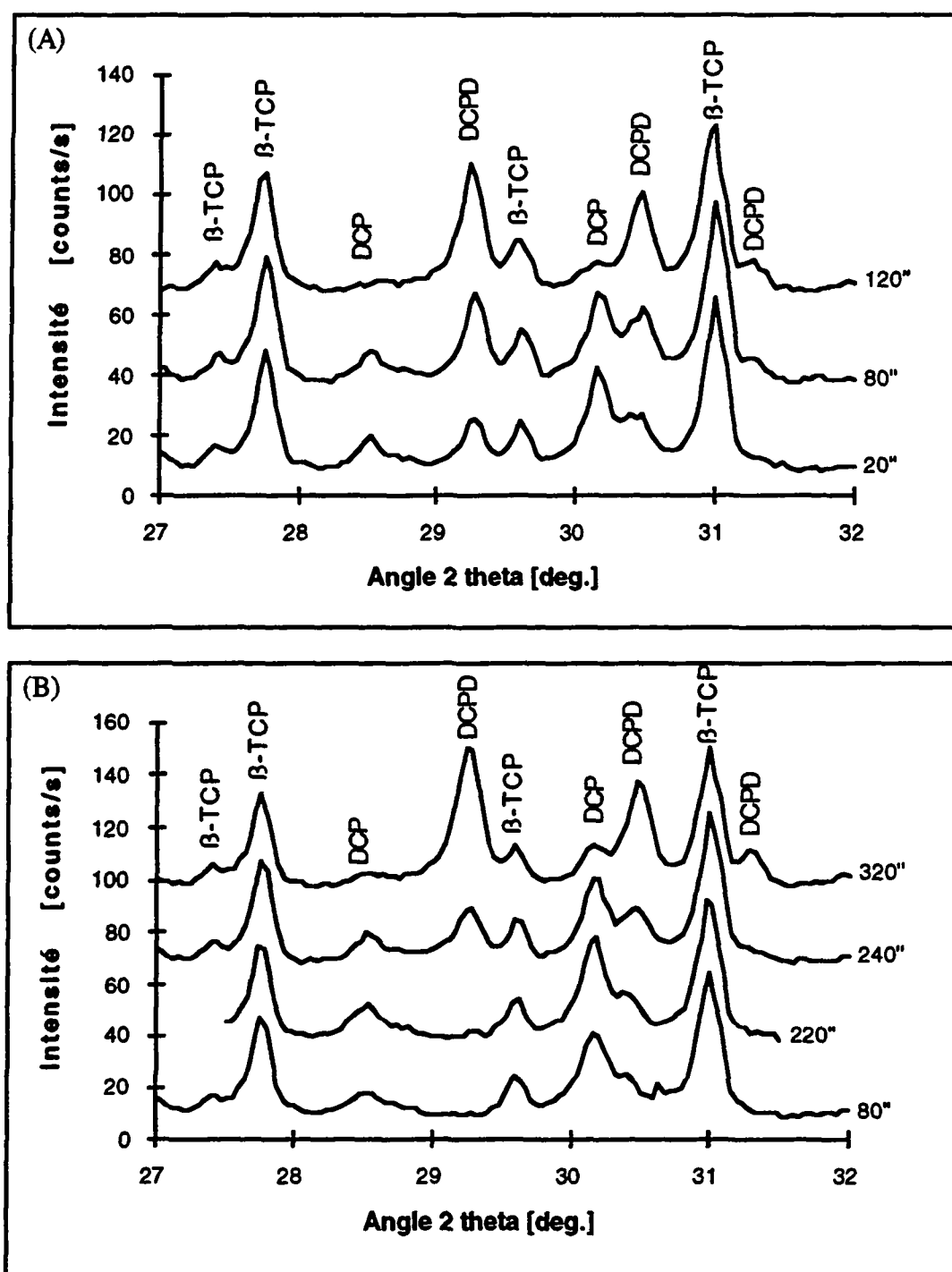
Concernant l'effet des ions sulfate, les figures 7.4.3, 7.4.4 et 7.4.5 montrent que la prise des ciments est retardée par leur présence. Cependant, la forme des courbes ne change pas. Cela signifie que les ions sulfate agissent sur la période d'induction de la précipitation de DCPD (période initiale de la courbe), mais pas ou peu sur la croissance de DCPD (partie raide de la courbe). Or, selon le chapitre 2, les ions sulfate inhibent la réaction de croissance de DCPD. Ces résultats peuvent être interprétés en supposant que les ions sulfate sont consommés par la croissance des germes de DCPD en se substituant aux ions phosphate. Rappelons à ce propos que la similitude entre les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  est telle que les ions sulfates peuvent se substituer aux ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  pour former des phosphogypses de formule  $\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>3-6</sup>. De plus, le CSD et le DCPD possèdent les deux une maille monoclinique, des paramètres de maille quasiment identiques et la même densité<sup>6,7</sup>. Cette interprétation ne permet toutefois pas d'expliquer la probable présence de petits cristaux de CSD dans les ciments préparés à partir

d'une solution 0.1 M en acide sulfurique (v. photo 4.2). Une autre interprétation est que la quantité d'ions sulfate en solution devient insuffisante pour inhiber la croissance cristalline de DCPD au fur et à mesure que la surface des cristaux de DCPD augmente.

Les temps de prise mesurés pour les ciments gâchés avec ou sans acide sulfurique sont de 70 et 225 secondes, c'est-à-dire des valeurs correspondant au temps de germination de la croissance de DCPD (v. fig. 7.4.3). Le temps de prise que nous mesurons avec notre appareil correspond donc dans ce cas au temps de germination de la précipitation de DCPD. Un tel couplage a été observé par Wiegman-Ho et Ketelaar<sup>8</sup> lors de la prise de CSD.



**Figure 7.4.3:** Evolution de la perte de masse par gravimétrie de ciments lors de leur prise. Composition des ciments: 1.0 g de  $\beta$ -TCP + 1.0 ml d'une solution d'acide phosphorique 2 M et d'acide sulfurique 0 ou 0.1 M.



**Figure 7.4.4:** Evolution des spectres de diffraction de rayons x de nos ciments lors de leur prise. La durée de réaction correspondant à chaque spectre est indiquée à leur droite. Composition des ciments: 1.0 g de  $\beta$ -TCP + 1.0 ml d'une solution d'acide phosphorique 2 M et d'acide sulfurique (A) 0 ou (B) 0.1 M.



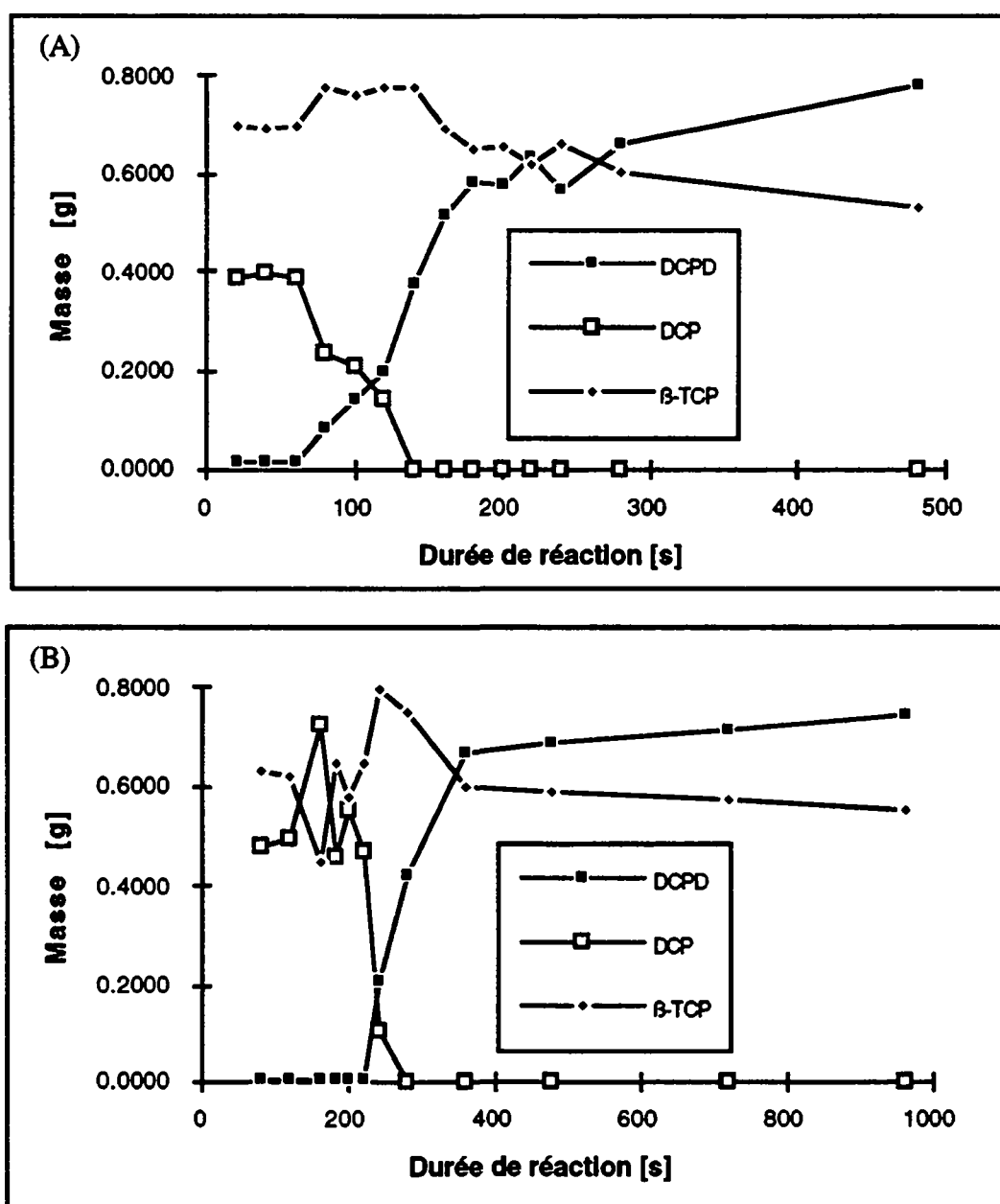


Figure 7.4.5: Evolution de la composition de nos ciments lors de leur prise. Composition des ciments: 1.0 g de  $\beta$ -TCP + 1.0 ml d'une solution d'acide phosphorique 2 M et d'acide sulfurique (A) 0 ou (B) 0.1 M.

#### 7.4.4. Conclusion

La présence d'une concentration de 0.1 M en acide sulfurique dans le liquide de gâchage de ciments composés de mélange  $\beta$ -TCP -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  déplace le début de la précipitation de DCPD sans en modifier la vitesse. L'interprétation de ces mesures est que les ions sulfate inhibent la croissance des germes de DCPD, tout en étant consommés. Lorsque tous les ions sulfate sont consommés, la croissance peut reprendre normalement.

Les résultats montrent également que la mesure du temps de prise donne une très bonne estimation du temps d'induction de la précipitation de DCPD.

#### 7.4.5. Bibliographie

- 1 Fulmer M.T., Martin R.I., Brown P.W., "Formation of calcium deficient hydroxyapatite at near-physiological temperature", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 3, 299-305, 1992.
- 2 Lerner E., Azoury R., Sarig S., "Rapid precipitation of apatite from ethanol-water solution", *Journal of Crystal Growth*, 97, 725-730, 1989.
- 3 Schadler J., "Ardealit, ein neues Mineral  $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ ", *Centralbl. Mineral. Abt. A*, 40-41, 1932.
- 4 O'Daniel H., "Die Gitterbeziehungen und Mischverhältnisse zwischen  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", *Fortschr. Mineral.*, 23, 108-110, 1939.
- 5 Hill W.L., Hendricks S.B., "Composition and Properties of Superphosphate", *Industrial and Engineering Chemistry*, april, 440-447, 1936.
- 6 Sakae T., Nagata H., Sudo T., "The crystal structure of synthetic calcium phosphate-sulfate hydrate and its relation to brushite and gypsum", *American mineralogist*, 63, 520-527, 1978.
- 7 Beevers C.A., "The Crystal Structure of Dicalcium Phosphate Dihydrate,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", *Acta Cryst.*, 11, 273-277, 1958.
- 8 Wiegman-Ho L., Ketelaar J.A.A., "The Kinetics of the Hydration of Calcium Sulfate Hemihydrate by an Electric Conductance Method", *Journal of Dental Research*, 61(1), 36-40, 1982.

## **7.5. Etude de l'effet des ions sulfates sur le vieillissement *in vitro* d'échantillons de ciments préparés à partir de mélanges $\beta$ -TCP - $H_3PO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$**

### **7.5.1. Introduction**

L'étude faite dans le chapitre 4 montre que le taux de conversion de ciments  $\beta$ -TCP -  $H_3PO_4$  -  $H_2SO_4$  -  $H_2O$  atteint un minimum à une concentration en ions sulfate d'environ 0.1 M. Comme les mesures de taux de conversion n'ont pas été faites après vieillissement des échantillons pendant une durée infinie, mais après seulement 24 heures, et que le minimum de taux de conversion correspond à un maximum de temps de prise, la question s'est posée de savoir si le minimum de taux de conversion était dû à un facteur chimique ou un facteur cinétique. Pour répondre à cette question, l'effet du vieillissement des échantillons a été étudié sur une période allant de 10 minutes à 96 heures.

### **7.5.2. Partie expérimentale**

#### **Matériaux**

$\beta$ -TCP (300 g) a été préparé par calcination d'un mélange équimolaire de HAP (Bioland; Toulouse, France) et de DCP (Merck; cat. n° 2144, lot 535k973044). Ces deux poudres ont d'abord été mélangées au Turbula T2R pendant 30 minutes à 42 RPM (charge: 15 billes d'alumine, soit 50 g) et chamottée à 1000°C pendant 1 heure (montée en température: 300°C/h). Après désagglomération au Turbula dans les mêmes conditions que décrites ci-dessus, le mélange a été calciné à 1150°C pendant 4 heures (montée en température: 300°C/h), refroidi à 100°C/h jusqu'à 800°C et laissé refroidir au four. La chamotte a alors été broyée dans un mortier en porcelaine jusqu'à ce que tout passe le tamis normalisé 160  $\mu$ m. Pour terminer, la poudre a été broyée dans du 2-propanol avec le broyeur à pilon pendant 1 heure (80 ml d'alcool pour 40 g de poudre). L'analyse de diffraction de rayons x a révélé la présence de traces de pyrophosphate de calcium.

#### **Préparation des échantillons**

Deux séries d'échantillons ont été préparées. Les échantillons de la première série ont été gâchés avec une solution d'acide phosphorique 2 M, alors que ceux de la deuxième série ont été gâchés avec une solution 2 M en acide phosphorique et 0.1 M en acide sulfurique. Les échantillons ont été fabriqués à partir de 1.5 g de poudre de  $\beta$ -TCP et de 1.2 ml de solution. Le gâchage a duré 30 secondes et les temps de prise étaient de 70 et 180 secondes (respectivement sans et avec des ions sulfate). Une fois durcis et démoulés, les échantillons ont été mis dans une barquette contenant 2 ml d'eau déminéralisée et placés dans une boîte en polystyrène. La durée de vieillissement, qui a été décomptée depuis le moment où la poudre de  $\beta$ -TCP a été mise en contact avec la solution acide, s'échelonnait de 10 minutes à 96 heures.

## Caractérisations

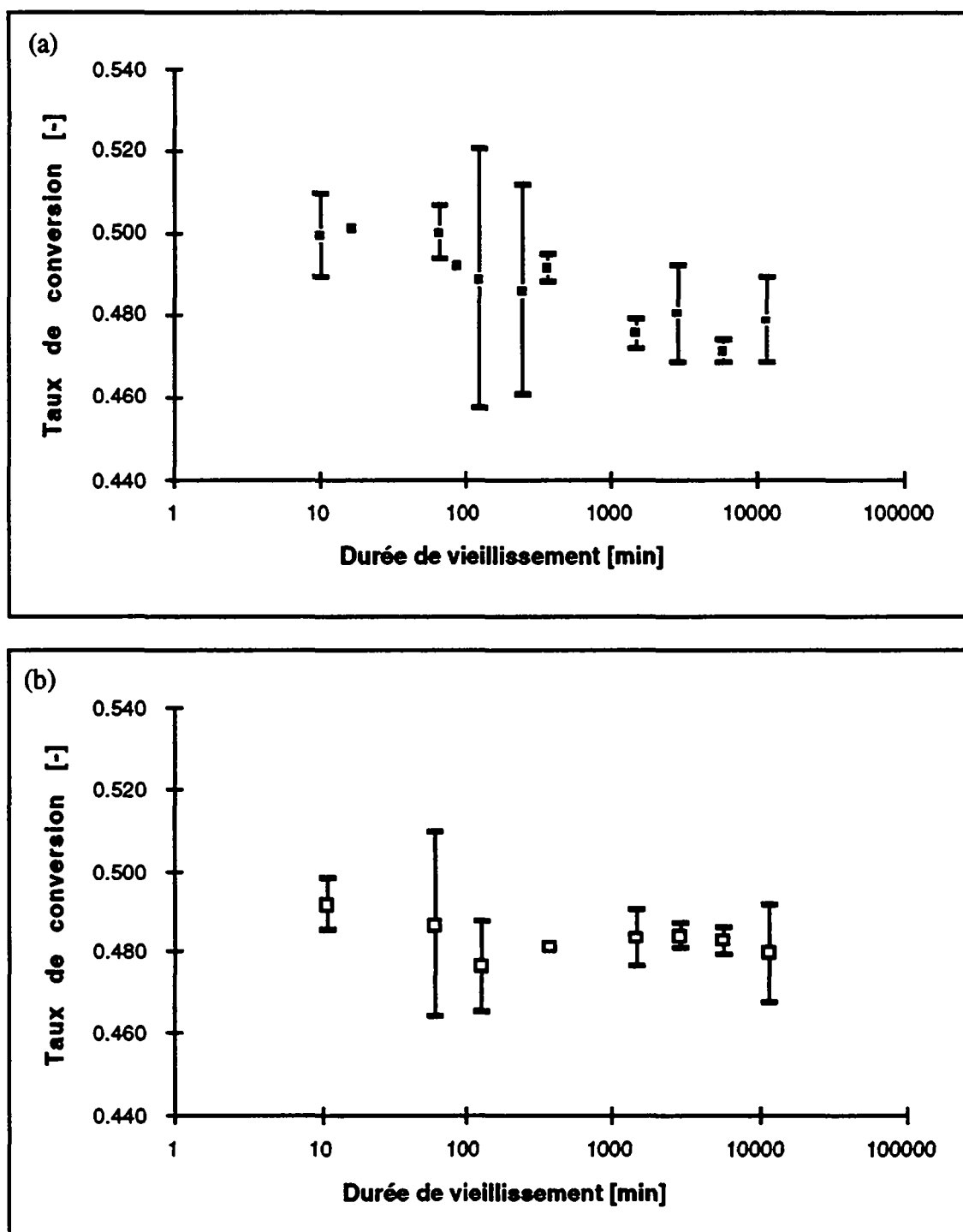
Des mesures de temps de prise, de porosité, de résistance mécanique et de gravimétrie ont été effectuées selon les procédures décrites dans le chapitre 3.

### 7.5.3. Résultats et discussion

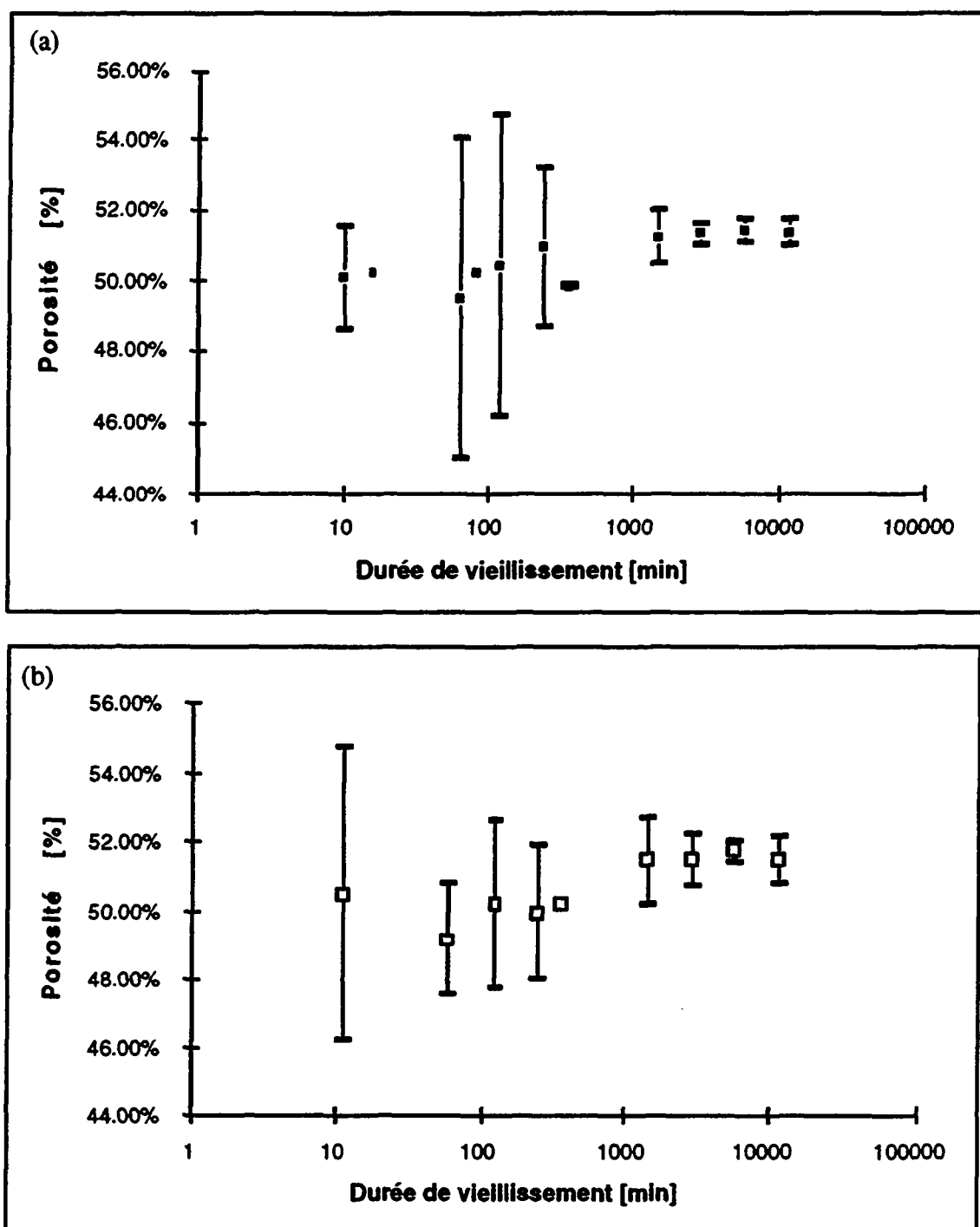
Les figures 7.5.1 à 7.5.3 montrent l'effet de la durée de vieillissement sur le taux de conversion, la porosité et la résistance en traction de ciments gâchés sans et avec une solution en acide sulfurique 0.1 M. Les variations temporelles observées sont très faibles. Il semble que lorsque le temps de vieillissement augmente, la porosité augmente (v. fig. 7.5.2), alors que le taux de conversion diminue légèrement (v. fig. 7.5.1). Ces deux effets pourraient être dus à la dissolution partielle du ciment au cours du temps. Comme le DCPD et le CSD sont plus solubles que le  $\beta$ -TCP à un pH légèrement acide, ce sont ces deux phases qui sont dissoutes en premier. Cela a pour conséquence de diminuer le degré d'hydratation du ciment et donc le taux de conversion. Le taux de conversion final est d'environ 0.480 et 0.475 pour les ciments avec et sans une concentration en acide sulfurique de 0.1 M, soit environ 92% et 96% des taux de conversion théoriques maximum. De ce fait, comme déjà observé dans le chapitre 4, le taux de conversion des ciments est plus faible à une concentration en ions sulfate de 0.1 M par rapport à une concentration nulle. La résistance en traction ne varie pas significativement au cours du temps.

### 7.5.4. Conclusion

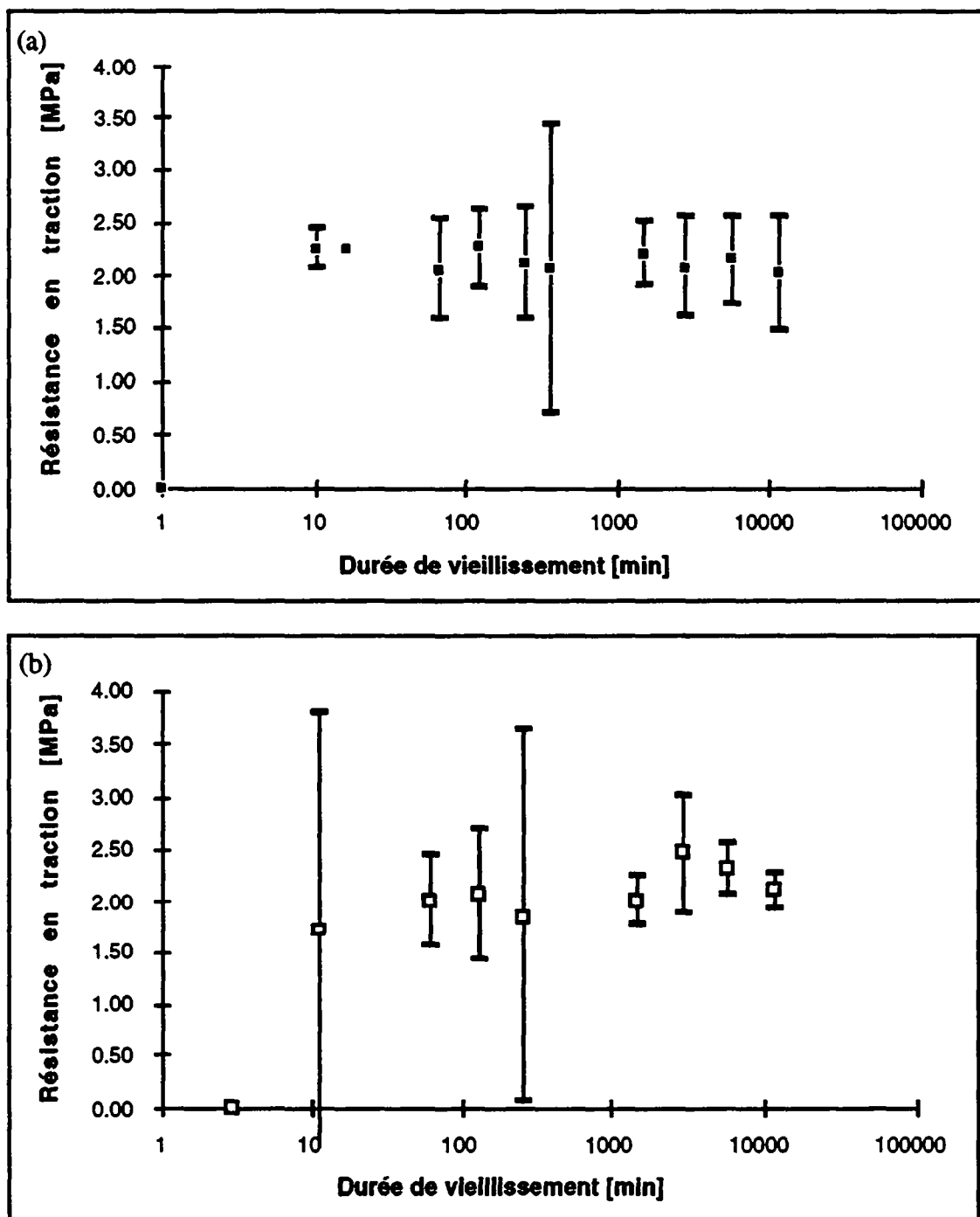
Le vieillissement des échantillons pendant 24 heures dans 2 ml d'eau déminéralisée est bien assez long pour atteindre l'équilibre. Cette remarque est valable aussi bien en absence qu'en présence d'une concentration de 0.1 M en acide sulfurique. Cela signifie en particulier que la diminution du taux de conversion du  $\beta$ -TCP lorsque la concentration en acide sulfurique est de 0.1 M n'est pas due à un effet cinétique, mais à un effet chimique.



**Figure 7.5.1:** Effet de la durée de vieillissement sur le taux de conversion du  $\beta$ -TCP en DCPD. Les barres verticales délimitent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. Composition: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'acide phosphorique 2 M et d'acide sulfurique (a) 0.0 M et (b) 0.1 M.



**Figure 7.5.2:** Effet de la durée de vieillissement sur la porosité des ciments. Les barres verticales délimitent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. Composition: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'acide phosphorique 2 M et d'acide sulfurique (a) 0.0 M et (b) 0.1 M.



**Figure 7.5.3:** Effet de la durée de vieillissement sur la résistance en traction des ciments. Les barres verticales délimitent l'intervalle de confiance à 90% autour de la moyenne. Composition: 1.5 g de  $\beta$ -TCP + 1.2 ml d'acide phosphorique 2 M et d'acide sulfurique (a) 0.0 M et (b) 0.1 M.



## 7.6. Etude comparative des propriétés physico-chimiques des ciments préparés à partir de mélanges $\beta$ -TCP - MCPM - CSH - $H_2O$ , $\beta$ -TCP - $H_3PO_4$ - CSH - $H_2O$ et $\beta$ -TCP - $H_3PO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$

### 7.6.1. Introduction

Les chapitres 2 à 4 de ce travail de thèse ont été consacrés aux ciments à base de mélanges  $\beta$ -TCP -  $H_3PO_4$  -  $H_2O$ . Il a été implicitement supposé que les résultats obtenus dans ces chapitres pouvaient être généralisés aux ciments préparés à partir de mélanges  $\beta$ -TCP - MCPM -  $H_2O$ . Or, même si, à priori, cette hypothèse paraît aller de soi, il n'a pas été prouvé que la poudre de MCPM pouvait être remplacée par un mélange de  $\beta$ -TCP et d'acide phosphorique. Cette étude a donc pour but de combler ce vide. Pour ce faire, le temps de prise et la résistance de ciments préparés à partir de mélanges  $\beta$ -TCP - MCPM - CSH -  $H_2O$  et  $\beta$ -TCP -  $H_3PO_4$  - CSH -  $H_2O$  ont été comparés entre eux. Par ailleurs, ces résultats ont été comparés à ceux obtenus avec des ciments préparés à partir de mélanges  $\beta$ -TCP -  $H_3PO_4$  -  $H_2SO_4$  -  $H_2O$  de manière à déterminer l'effet du remplacement de CSH par un mélange de  $\beta$ -TCP et d'acide sulfurique. Les compositions des mélanges ont été ajustées de manière à ce que la composition finale et la porosité des ciments durcis soient égales.

### 7.6.2. Partie expérimentale

#### Réactifs

Poudre de MCPM (Alfa, art. 304260, lot n° 52701608). Poudre de CSH (Merck, art. 2162, lot n° 726k00498762). Poudre de  $\beta$ -TCP préparée à partir d'hydroxyapatite déficiente (Merck, art. 2143, lot 917k11261443). Un lot de 100 g a été précalciné à 900°C sous air pendant 1 heure (montée: 600°C/h; refroidissement: 300°C/h jusqu'à 800°C puis refroidissement naturel). Puis, il a été fritté à 1150°C pendant 24 heures (montée: 600°C/h; refroidissement: 300°C/h jusqu'à 800°C puis refroidissement naturel). La poudre ainsi obtenue a alors été broyée à la main dans un mortier jusqu'à ce que tout passe au tamis 1 mm. Puis, cette poudre a été broyée pendant 1 heure dans du 2-propanol à l'aide d'un broyeur à pilon Fritsch "Pulverisette" (lots de 50 g, 100 ml de 2-propanol par lot). Après séchage, la poudre a été recuite sous air à 900°C pendant 1 heure. Finalement, la poudre a été homogénéisée au mélangeur Turbula pendant 30 minutes, à 42 RPM, et avec 5 billes d'alumine (18 g).

#### Composition

Le premier ciment est constitué de 1.60 g de  $\beta$ -TCP (64%), de 0.50 g de MCPM (20%), de 0.40 g de CSH (16%) et de 1.62 ml d'eau déminéralisée. Dans le second ciment, le MCPM a été remplacé par un mélange de  $\beta$ -TCP et d'acide phosphorique. Le ciment contient 1.81 g de  $\beta$ -TCP, 0.40 g de CSH et 1.70 ml d'une solution d'acide phosphorique 1.55 M. Enfin, le troisième ciment contient 1.5 g de  $\beta$ -TCP, 1.28 ml d'une solution 0.45 M en  $H_3PO_4$  et 1.53 M en  $H_2SO_4$ .

## Préparation des ciments

### (a) Ciment $\beta$ -TCP - MCPM - CSH - $H_2O$

La poudre de MCPM a été mélangée pendant 30 secondes avec le liquide de gâchage. Puis, les poudres de  $\beta$ -TCP et de CSH ont été ajoutées, et le tout a été mélangé pendant 60 secondes. La pâte a alors été mise en place, et le temps de prise mesuré. Après durcissement, l'échantillon a été placé dans une barquette remplie de 2 ml d'eau déminéralisée et laissé vieillir pendant 24 heures. Le temps de prise est décompté depuis le moment où la poudre de  $\beta$ -TCP entre en contact avec la solution de gâchage.

### (b) Ciment $\beta$ -TCP - $H_3PO_4$ - CSH - $H_2O$

La préparation est identique à celle décrite ci-dessus, si ce n'est qu'il ne faut pas pré-mélanger le MCPM avec l'eau déminéralisée.

### (c) Ciment $\beta$ -TCP - $H_3PO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$

La poudre de  $\beta$ -TCP a été mélangée avec la solution pendant 60", puis la pâte a été mise en place dans les seringues. La suite est identique à celle décrite sous (a).

## Caractérisations

Outre les mesures de temps de prise, des mesures de porosité et de résistance en traction ont été effectuées. Les mesures de temps de prise sont effectuées toutes les 10 ou 15 secondes.

### 7.6.3. Résultats et discussion

Le tableau 7.6.1 ci-dessous donne la moyenne des résultats des mesures de temps de prise, de porosité et de résistance en traction des échantillons fabriqués avec les deux types différents de ciment. Les incertitudes indiquées entre parenthèses correspondent à un degré de confiance de 95% autour de la moyenne.

**Tableau 7.6.1:** Récapitulatif des propriétés physico-chimiques des trois types de ciment testés, à savoir  $\beta$ -TCP - MCPM - CSH -  $H_2O$  ("MCPM + CSH"),  $\beta$ -TCP -  $H_3PO_4$  - CSH -  $H_2O$  (" $H_3PO_4$  + CSH") et  $\beta$ -TCP -  $H_3PO_4$  -  $H_2SO_4$  -  $H_2O$  (" $H_3PO_4$  +  $H_2SO_4$ ").

	Temps de prise [s]	Porosité [%]	Résistance en traction [MPa]	Résistance en traction corrigée [MPa]
MCPM + CSH	192 ( $\pm 10$ )	55.53% ( $\pm 0.10\%$ )	2.28 ( $\pm 0.29$ )	39.35 ( $\pm 4.92$ )
$H_3PO_4$ + CSH	230 ( $\pm 9$ )	53.93% ( $\pm 0.39\%$ )	2.76 ( $\pm 0.34$ )	43.96 ( $\pm 4.97$ )
$H_3PO_4$ + $H_2SO_4$	130 ( $\pm 11$ )	54.29% ( $\pm 1.79\%$ )	2.30 ( $\pm 0.20$ )	37.37 ( $\pm 1.35$ )

Les résultats du tableau 7.6.1 montrent que les ciments  $\beta$ -TCP -  $H_3PO_4$  - CSH -  $H_2O$  présentent un temps de prise plus élevé que ceux préparés avec  $\beta$ -TCP - MCPM - CSH -  $H_2O$ . Cette augmentation est de près de 20%. Cet effet peut être attribué à la plus grande liquidité initiale de la pâte de ciment préparée sans MCPM. Cet effet ne semble pas être affecté par la plus grande acidité initiale du liquide de gâchage.

Le remplacement de MCPM par un mélange  $\beta$ -TCP -  $H_3PO_4$  provoque également une hausse de la résistance en traction corrigée des ciments. Le test t de Student montre qu'il y a moins de 10% de chance qu'il n'y ait pas de différence entre les échantillons "MCPM + CSH" et " $H_3PO_4$  + CSH". On peut donc considérer que l'augmentation est significative. Cette augmentation peut être interprétée comme étant due à une plus grande homogénéité de la pâte de ciment lorsque le ciment n'est pas préparé avec du MCPM. La photo 7.6.1 montre un exemple de défaut apparaissant dans les ciments préparés à partir de MCPM. La taille et la morphologie du défaut correspondent aux caractéristiques morphologiques de la poudre de MCPM utilisée.

Lorsque le CSH est remplacé par un mélange d'acide sulfurique et de  $\beta$ -TCP, la résistance en traction corrigée diminue. Il y a moins de 5% de chance que cet effet soit dû au hasard. De ce fait, comme le temps de prise est également fortement diminué par ce remplacement, il est recommandé d'ajouter les ions sulfate sous forme de CSH plutôt que d'acide sulfurique. Toutefois, il faut prendre ce résultat avec prudence, car il est valable à une quantité en ions sulfate ajoutés élevée. Il est possible que cet effet soit moindre ou inversé lorsque de plus faibles quantités de ions sulfate sont ajoutées (par exemple pour une quantité de CSH correspondant à une concentration en ions sulfate de 0.2 M).



**Photo 7.6.1:** Micrographie d'un ciment préparé à partir de 1.6 g de  $\beta$ -TCP, de 0.5 g de MCPM et de 1.05 ml d'eau déminéralisée. L'échelle est indiquée en haut de la photo.

#### 7.6.4. Conclusion

En conclusion, cette étude montre qu'il est préférable de remplacer le MCPM par un mélange d'acide phosphorique et de  $\beta$ -TCP. Cela allonge le temps de prise et augmente la résistance en traction corrigée des ciments. Par contre, le remplacement de CSH par un mélange d'acide sulfurique et de  $\beta$ -TCP est déconseillé, car le temps de prise et la résistance diminuent. Cette conclusion est valable pour une grande quantité de ions sulfate ajoutés.

## 7.7. Biocompatibilité, biodégradabilité et ostéoconductivité des phosphates de calcium.

### 7.7.1. Biocompatibilité

La biocompatibilité est définie comme étant la capacité d'un matériau de ne pas induire une réaction de rejet lorsqu'il est implanté *in vivo*. La biocompatibilité des phosphates de calcium dépend de leur stoechiométrie. A l'exception du MCPM<sup>1,2</sup>, tous les phosphates de calcium sont biocompatibles. Il s'agit en particulier du DCP<sup>1-3</sup>, du DCPD (présent dans le corps humain), du OCP<sup>4</sup> du phosphate tricalcique  $\alpha^5$  et  $\beta^{1-15}$ , de HAP (composant minéral principal de l'os) et du TetCP<sup>1,8,16</sup>. De manière générale, la biocompatibilité est maximum pour HAP et diminue fortement en-dessous d'un rapport molaire Ca/P = 1.

### 7.7.2. Biodégradabilité

La biodégradabilité, appelée aussi bioresorbabilité, est la capacité d'un matériau implanté *in vivo* de se dissoudre par voie biochimique sans provoquer de rejet. Elle résulte selon de Groot<sup>17,18</sup> de deux mécanismes: le premier implique une dissolution physico-chimique; le second, une désintégration en petites particules. Ces particules sont alors soit digérées intracellulairement, soit transportées vers les tissus voisins comme les noeuds lymphatiques. De ce fait, de très nombreux facteurs ont une influence sur la biodégradabilité des phosphates de calcium. Ces facteurs sont liés aux propriétés physiques et chimiques de l'implant, ainsi qu'aux caractéristiques biologiques du site d'implantation. LeGeros et al.<sup>19</sup> ont recensé quelques-uns de ces facteurs:

#### Propriétés physiques

- Forme de l'implant
- Porosité (micro- ou macroporosité, porosité fermée ou ouverte)
- Surface spécifique
- Cristallinité
- Structure cristallographique

#### Propriétés chimiques

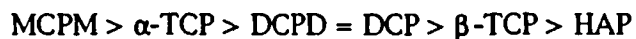
- Composition
- Substitutions ioniques (par exemple, ions magnésium dans le  $\beta$ -TCP)

#### Facteurs biologiques

- Baisse du pH local.
- Infection osteolytique ou maladie
- Degré de contact avec l'os
- Type de l'os
- Espèce animale
- Age<sup>20</sup>
- Sexe
- Niveaux hormonaux
- Prédisposition génétique

Parmi tous ces facteurs, la composition et la porosité sont les deux facteurs les plus étudiés, et peut-être aussi les plus importants. En ce qui concerne la porosité, les auteurs différencient la micro- de la macroporosité. La macroporosité détermine la surface de contact entre l'implant et les liquides physiologiques (et donc la vitesse de dissolution), tandis que la microporosité contrôle la taille des cous interparticules (et donc la vitesse de désintégration). Les études *in vivo* de Rahn et al.<sup>21</sup> et de Klein et al.<sup>14</sup> montrent que pour des échantillons de même porosité, la biodégradation est plus grande lorsque la taille des pores est plus petite. Klein et al.<sup>12,14</sup>, Winter et al.<sup>10</sup> et Osborn et Newesely<sup>22</sup> constatent par ailleurs qu'une augmentation de la porosité (micro- ou macroporosité) provoque une accélération de la biodégradation. Un effet similaire est observé lorsque la cristallinité de l'échantillon diminue<sup>22</sup>.

L'effet de la structure cristallographique a été mis en évidence par Jacobs dans des essais sur porcs<sup>5</sup>. Il a comparé la biodégradation de  $\beta$ -TCP avec celle de  $\alpha$ -TCP, et observé une résorption nettement plus grande pour la forme  $\alpha$ . Ceci est en accord avec les déductions faites par Driessens<sup>23</sup> sur la biodégradabilité de ces deux phosphates, déductions basées sur leurs isothermes de solubilité. Cet auteur suggère en effet que la biodégradabilité des phosphates de calcium est liée à leur solubilité: plus ils sont solubles, plus leur biodégradation sera rapide<sup>23,24</sup>. A un pH neutre et dans des conditions identiques, on doit donc avoir l'ordre de biodégradabilité suivant (voir courbes de solubilité chap. 2):



Cette règle semble être confirmée par les essais *in vivo* et *in vitro*. En effet, outre les observations de Jacobs sur les phosphates tricalciques (voir ci-dessus), Getter et al.<sup>3</sup> et Köster et al.<sup>1</sup> ont montré que la résorption de DCP était plus rapide que celle de  $\beta$ -TCP. D'autre part, contrairement au  $\beta$ -TCP<sup>1-14</sup>, HAP est généralement considérée comme non biodégradable<sup>25,26</sup>. De nombreux auteurs n'observent pas de résorption<sup>4,12,27-29</sup>, alors que d'autres n'observent qu'une légère biodégradation<sup>10,13,15,21</sup>.

### 7.7.3. Ostéoconductivité

L'ostéoconductivité est la capacité d'un matériau d'encourager la croissance osseuse sur ou le long de sa surface *in vivo*. Le  $\beta$ -TCP<sup>9,12,13</sup> et le HAP<sup>12,13</sup> sont des matériaux ostéoconducteurs. Toutefois, de nombreux praticiens pensent que la granulométrie, de même que la porosité pourraient avoir une grande importance.

### 7.7.4. Bibliographie

- 1 Köster K., Karbe E., Kramer H., Heide H., König R., "Experimenteller Knochenersatz durch resorbierbare Calcium-phosphat-Keramik", Langenbeck's Archiv für Chirurgie, 341, 77-86, 1976.
- 2 Haldeman K. O., Moore J. O., "Influence of a local excess of calcium and phosphorus on the healing of fractures", Archives of Surgery, 29, 385, 1934.
- 3 Getter L., Bhaskar S. N., Cutright D. E., Perez B., Brady J. M., Driskell T. D., O'Hara M. J., "Three biodegradable calcium phosphate slurries implants in bone", Journal of Oral Surgery, 30, 263-268, 1972.

- 4 Orly I., Gregoire M., Menanteau J., Heughebaert J. C., Jans I., Kerebel B., "In vitro interactions between calcium phosphate biomaterials and human fibroplastic cells", pp 211-214 in "Biological and biomechanical performance of biomaterials", edited by P. Christel, A. Meunier et A. J. C. Lee, Elsevier, Amsterdam, 1986.
- 5 Jacobs H. G., Luhr H. G., Krause A., Uberall H., "Knochendefektfüllung mit granulärer Kalziumphosphat-Keramik, Deutsche Zeitschrift für Mund-, Kiefer- und Gesichtschirurgie", 8, 38-42, 1984.
- 6 Albee F. H., "Studies in bonegrowth - triple calciumphosphate as a stimulus to osteogenesis", Annals of Surgery, 71, 32, 1920.
- 7 Hassler C. R., McCoy L. G., Rotaru J. H., "Long-term implants of solid tricalcium phosphate", Annual conference on electrical techniques in medicine and biology, Digest of Technical Papers, 27, 488, 1974.
- 8 Köster K., Heide H., König R., "Resorbierbare Calciumphosphatekeramik im Tierexperiment unter Belastung, Langenbeck's Archiv für Chirurgie, 343, 173-181, 1977.
- 9 Rejda B.V., "Tri-calcium Phosphate as a Bone Substitute", Journal of Bioengineering, 1, 93-97, 1977.
- 10 Winter M., Griss P., de Groot K., Tagai H., Heimke G., van Dijk H. J. A., Sawai K., "Comparative histocompatibility testing of seven calcium phosphate ceramics", Biomaterials, 2, 159-161, 1981.
- 11 Akao M., Aoki K., Kato K., Sato A., "Dense polycrystalline  $\beta$ -tricalcium phosphate for prosthetic applications", Journal of Materials Science, 17, 343-346, 1982.
- 12 Klein C. P. A. T., Driessen A. A., de Groot K., van den Hoof A., "Biodegradation behavior of various calcium phosphate materials in bone tissue", Journal of Biomedical Materials Research, 17, 769-784, 1983.
- 13 Shimazaki K., Mooney V., "Comparative study of porous hydroxyapatite and tricalcium phosphate as bone substitute", Journal of Orthopaedic Research, 3, 301-310, 1985.
- 14 Klein C. P. A. T., de Groot K., Driessen A. A., van der Lubbe H. B. M., "Interaction of biodegradable  $\beta$ -whitlockite ceramics with bone tissue: an in vivo study", Biomaterials, 6, 189-192, 1985.
- 15 Ramselaar M. M. A., Driessens F. C. M., Kalk W., De Wijn J. R., Van Mullem P. J., "Biodegradation of four calcium phosphate ceramics; in-vivo rates and tissue interactions", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2, 63-70, 1991.
- 16 Köster K., Heide H., König R., "Histologische Untersuchungen an der Grenzfläche zwischen Knochengewebe und Calciumphosphat-, Calciumaluminat-, und Aluminiumoxidkeramik", Zeitschrift für Orthopädie und ihre Grenzgebiete, 115, 693-699, 1977.
- 17 de Groot K., "Bioceramics consisting of calcium phosphate salts", Biomaterials, 1 (January), 47-50, 1980.
- 18 de Groot K., "Degradable ceramics", chapter 7 of "Biocompatibility of clinical implant materials" edited by D.F. Williams, CRC Press, 1981.
- 19 LeGeros R. Z., Parsons J. R., Daculsi G., Driessens F., Lee D., Liu S. T., Metsger S., Petterson D., Walker M., "Significance of the porosity and physical chemistry of calcium phosphate ceramics", Annals of the New York Academy of Sciences, 523, 268-271, 1988.
- 20 Rahn B. A., Neff J., Leutenegger A., Mathys R., Perren S. M., "Integration of synthetic apatite of various pore size and density in bone", pp 21-26, "Biological and biomechanical performance of biomaterials", edited by P. Christel, A. Meunier et A. J. C. Lee, Elsevier, Amsterdam, 1986.
- 21 Nishimoto S.K., Chang C.-H., Gendler E., Stryker W.F., Nimni M.E., "The Effects of Aging on Bone Formation in Rats: Biochemical and Histological Evidence for Decreased Bone Formation Capacity", Calcified Tissue International, 37, 617-624, 1985.



- 22 Osborn J.F., Newesely H., "The material science of calcium phosphate ceramics", *Biomaterials*, 1(April), 108-111, 1980.
- 23 Driessens F. C. M., Verbeeck R. M. H., "Relation between physico-chemical solubility and biodegradability of calcium phosphates", *Advances in Biomaterials*, 8, 105-111, 1988.
- 24 Driessens F.C.M., "Physiology of Hard Tissues in Comparison with the Solubility of Synthetic Calcium Phosphate", *Annals New York Academy of Sciences*, 523, 131-136, 1988.
- 25 LeGeros R. Z., "Calcium phosphate materials in restorative dentistry: a review", *Advanced in Dental Research*, 2(1), 164-180, 1988.
- 26 Hulbert S. F., Bokros J. C., Hench L. L., Wilson J., Heimke G., "Ceramics in clinical applications, past, present and future", pp 3-27 in "High Tech Ceramics", edited by P. Vincenzini, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- 27 Hubbard W., "Physiological calciumphosphate as orthopedic implant material", *Diss. Abstr. Int. B*, 35, 1974.
- 28 Jarcho M., Kay J.F., Gumaer K.I., Doremus R.H., Drobeck H.P., "Tissue, cellular and subcellular events at a bone-ceramic hydroxylapatite interface", *Journal of Bioengineering*, 1, 79-92, 1977.
- 29 Peelen J. G. J., Rejda B. V., Vermeiden J. P. W., de Groot K., "Sintered tricalciumphosphate as bioceramics", *Science of Ceramics*, 9, 226- 236, 1977.



## Remerciements

Je tiens à remercier les personnes suivantes pour leur contribution à ce travail:

- Jacques Lemaître pour son excellent enseignement scientifique, et surtout parce que sans lui, ce travail de thèse n'aurait pas pu avoir lieu.
- Terry A. Ring pour avoir assuré le rôle de directeur de thèse pendant 3 ans, pour son apport scientifique et son très grand enthousiasme.
- Paul Bowen pour la qualité de son enseignement scientifique et "philosophico-scientifique".
- Claude Hérard pour le programme d'acquisition de données du réacteur et son aide au travers de nos nombreuses discussions scientifiques.
- Elisabeth Burdet pour sa précieuse aide lors de mes (trop) nombreuses traversées de la jungle administrative.
- Le Docteur Xavier Marchandise pour les premiers essais d'implantations de nos ciments sur des lapins.
- Le Docteur Kouichiro Ohura pour les deuxièmes essais d'implantation de nos ciments sur des lapins, sa motivation et sa confiance en la qualité de nos ciments.
- Le Docteur Jingwu Zhang pour ses idées concernant l'interprétation des données du chapitre 2.
- Christophe Barbé, Jim Dirksen et Roberto Mulone pour leurs amitié, disponibilité et aide scientifique.
- Yves Zweifel, David Latorre, Christian Colongo, Nicolas Gardette et Alex Bircher pour leurs contributions à mes travaux lors de divers projets de semestre et de stage.
- Pedro Moeckli pour m'avoir non seulement analysé des échantillons et enseigné l'utilisation de l'appareil de diffraction de rayons x, mais aussi pour sa très grande gentillesse.
- Brian Senior pour les nombreuses excellentes photos SEM et l'enseignement qu'il m'a prodigué.
- Les membres de l'atelier mécanique pour leur collaboration.
- Tous les anciens ou actuels membres du LTP non encore cités qui m'ont tous une fois ou l'autre apportés leur aide.
- La firme Bioland et l'EPFL pour leur soutien financier.
- Mes amis, et en particulier Frédéric Berney, pour m'avoir souvent, à bon escient, éloignés des nombreux problèmes scientifiques auxquels j'ai été confrontés.
- Tout ceux que j'ai oubliés

Et enfin, last but not least, mes parents et ma soeur...



---

## **Curriculum vitae**

---

**Marc Bohner**

Date de naissance: 4 Janvier 1968

Nationalité: Suisse

Etat civil: célibataire

**Adresse professionnelle**

Laboratoire de Technologie des poudres  
Département des Matériaux  
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne  
CH - 1015 Lausanne  
Suisse  
Tel. 021-693'51'07  
Fax. 021-693'30'89

**Adresse privée**

Longemalle  
1262 Eysins  
Suisse  
Tel. 022-362'66'85

---

## **FORMATION**

*Août 1983 - Juil. 1985*

Maturité au gymnase du Belvédère, Lausanne  
Prix en mathématiques, physique, chimie et du  
meilleur examen de maturité scientifique.

*Oct. 1985 - Jan. 1990*

Etude en science des matériaux, Ecole  
Polytechnique Fédérale de Lausanne.  
Meilleurs examens de diplôme de la promotion.  
Travail pratique de diplôme intitulé: "Etude de la  
réaction de réduction de CuO par de l'éthylène  
glycol".

*Fev. 1990 - Juil. 1990*

Etudes d'anglais à "Curtin University of  
Technology", Perth, Australia.  
Grade A au "First Certificate in English" de  
l'université de Cambridge

*Sept. 1990 - Oct. 1993*

Etudes de doctorat au Laboratoire de Technologie  
des Poudres, Ecole Polytechnique Fédérale de  
Lausanne.  
Thèse: "Propriétés physico-chimiques et  
ostéogéniques d'un biociment hydraulique à  
base de phosphates de calcium".

---

## **LANGUES**

*Français*  
*Anglais*  
*Allemand*

Langue maternelle  
Parlé couramment  
Notions scolaires

---

## INTERETS

Membre fondateur d'un club d'athlétisme. Actuel membre du comité.  
Course d'endurance, ski, lecture, photographie.

---

## COLLABORATIONS

1. Avec la firme "BIOLAND" (partenaire industriel), 132, route d'Espagne, 31100 Toulouse, France.
2. Avec le Dr. J. Cordey, Laboratory for Experimental Surgery, AO Research Center, Davos, Suisse. "Potential use of biodegradable bone cement in bone surgery: holding strength of screws in reinforced osteoporotic bone"
3. Avec le Dr. X. Marchandise, Hôpital Claude Huriez, Service associé de médecine nucléaire, 59037 Lille, France. "*In vitro* and *in vivo* degradation of calcium phosphate biocements".
4. Avec le Dr. K. Ohura, Institut Calot, 62608 Berck-Sur-Mer, France. "Bioresorption and osteogenicity of a new calcium-phosphate hydraulic cement".
5. Avec le Professeur A.-P. Legrand, Laboratoire de Physique Quantique, EPSCI, 10 Rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France. "NMR characterisation of synthetic  $\alpha$ -Tricalcium phosphate".

---

## AUTRES ACTIVITES

- Assistant pour les exercices du cours "Céramiques I".
- Supervision de plusieurs projets de semestre et de diplôme.

---

## PUBLICATIONS

- 1 M. Bohner, J. Lemaître, J. Cordey, S. Gogolewski, T. A. Ring, S. M. Perren, "Potential use of biodegradable bone cement in bone surgery: holding strength of screws in reinforced osteoporotic bone", Orthopaedic Transactions, Journal of Bone and Joint Surgery, vol. 16, N°2, 1992.
- 2 M. Bohner, J. Lemaître, J. Cordey, S. Gogolewski, T. A. Ring, "Potential use of biodegradable bone cement in bone surgery: holding strength of screws in reinforced osteoporotic bone", 38th Annual Meeting, Orthopaedic Research Society, February 17-20, 1992, Washington, D.C.
- 3 M. Bohner, J. Lemaître, T. A. Ring, "Hydraulic properties of tricalcium phosphate-phosphoric acid-water mixtures", Proceedings of the THIRD ECERS, Madrid, september 13-17, vol 3, pp 95-100, 1993.
- 4 K. Ohura, M. Bohner, P. Hardouin, J. Lemaître, "Bioresorption and osteogenicity of a new calcium phosphate hydraulic cement", Poster qui sera présenté à la "Monte Verità Conference 1993 on Biocompatible Materials Systems", Oct. 11-14, 1993.

---

## BREVET

Demande de brevet suisse N°2730/93-9 déposée le 13 sept. 1993 sous le titre "Ciment résorbable". Auteurs: M. Bohner et J. Lemaître.